

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW

*Dissertação de Mestrado*

# Estrutura Eletrônica de Precusores de Alomelaninas

Dissertação apresentada ao Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de  
Campinas para a obtenção do título de Mestre em  
Física.

Fidel Orlando Valega Mackenzie

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Campinas, Setembro de 2008

*Este exemplar corresponde  
à redação final da tese de  
Mestrado defendida pelo  
aluno Fidel Orlando Valega  
Mackenzie e aprovada pela  
pela comissão julgadora.  
13/10/2008  
RM.*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

V234e	Valega Mackenzie, Fidel Orlando Estrutura eletrônica de precursores de alomelaninas / Fidel Orlando Valega Mackenzie. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008.
	Orientador: Douglas Soares Galvão. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1 2 3 4 5	1. Alomelanina. 2. Estrutura eletrônica. 3. Benzoquinona. 4. Catecol. 5. Dimerização. 6. Melanina. I. Galvão, Douglas Soares. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.
	6 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Electronic structure of allomelanins precursors
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  - 1. Allomelanin
  - 2. Electronic structure
  - 3. Benzoquinone
  - 4. Catechol
  - 5. Dimerization
  - 6. Melanin
- **Área de Concentração:** Estrutura Eletrônica de Átomos e Moléculas ; Teoria
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Douglas Soares Galvão
  - Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
  - Prof. Mario Noburo Tamashiro
- **Data da Defesa:** 09/09/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **FIDEL ORLANDO VALEGA MACKENZIE – RA 066858** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09 / 09 / 2008.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (Orientador do Candidato)  
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff – DF/UNESP

Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro  
DFA/IFGW/UNICAMP

---

# Agradecimentos

Ao Prof. Douglas Galvão pelas correções, atenção e pela paciência na hora de realizar este trabalho. Seja graças às discussões, exemplos ou trabalhos prévios aprendi muito com você. Obrigado.

Ao meu pai e minha mãe que sempre estão comigo para me ajudar de maneira incondicional em tudo. Graças a vocês posso ser e desfrutar o que eu sou.

Aos meus irmãos pelo exemplo e apoio permanente durante a realização desta dissertação.

Mayer, a ti, por me acompanhar de forma inestimável em todo momento.

Aos colegas do GSONM pela excelente gestão nas instalações computacionais do grupo.

À CAPES, pelo apoio financeiro que tornou possível a pesquisa que originou este trabalho.

Ao sempre gentil atendimento oferecido pela Coordenação de Pós-graduação do IFGW.

Finalmente a todos aqueles que de alguma ou outra forma me apoiaram ou ajudaram, em especial a meus colegas de profissão Angela, Augusto, Hamilton e Diego, assim como também a meus colegas de grupo Nei, Pedro, Fernando, Samir e Marcelo pelas frutíferas discussões e principalmente no meu entendimento da língua portuguesa.

MUITO OBRIGADO!

---

# Resumo

Nesta dissertação foram estudados, utilizando um enfoque semiempírico e de primeiros princípios, a estrutura e as propriedades eletrônicas de alguns precursores de alomelaninas. As alomelaninas fazem parte de uma classe de pigmentos escuros presentes numa grande variedade de organismos e seus precursores são formados por unidades monoméricas de o-benzoquinona e catecol. Devido à limitada disponibilidade de dados experimentais realizamos inicialmente uma comparação das diferentes grandezas, como momentos de dipolo e entalpias de formação, obtidas a partir de diversas metodologias dentro as quais se incluem Hartree-Fock e DFT, para escolher um modelo semiempírico que descreva melhor o comportamento eletrônico da o-benzoquinona e do catecol. Os modelos semiempíricos utilizados foram o AM1 e o PM3, onde o primeiro parece oferecer melhores resultados reproduzindo as estruturas determinadas pelos métodos *ab initio*, assim como os dados experimentais disponíveis. Consideramos a formação de dímeros a partir de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio-carbono entre diferentes monômeros. Em geral estas estruturas resultaram ser boas aceitadoras de um e até dois elétrons. Nenhum tipo de região-seletividade foi observada nos dímeros. É provável que a falta de sítios preferenciais na dimerização resulte no fato das alomelaninas serem amorfas. Os espectros de absorção para as formas neutras e iônicas dos precursores também foram simulados.

---



# Abstract

In this work we studied, on the basis of a semiempirical and ab initio approaches, the structure and electronic properties of some allomelanins precursors. Allomelanins are part of an ubiquitous class of dark pigments known as melanins and their precursors are formed by monomers of catechol and o-benzoquinone units. Due to the lack of extensive experimental data we first compared different quantities such as dipole moment and enthalpy of formation obtained from several methodologies including Hartree-Fock and DFT, in order to choose a semiempirical model that better describes the electronic behavior of o-benzoquinone and catechol. The semiempirical models used were AM1 and PM3, where the former seems to better reproduce the structures found by ab initio methods as well as the limited available experimental data. We have investigated monomers and some dimers formed through carbon-carbon and carbon-oxygen-carbon linkages from different monomers. In general those structures resulted to be good electron acceptors, accepting one, and in some cases, two electrons. No regioselectivity was found for the dimers. Perhaps the non-existence of preferential dimerization sites can explain why allomelanins are amorphous. Absorption spectra for neutral and ionic forms of the precursors were also simulated.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Alomelaninas</b>	<b>7</b>
2.1	Descrição . . . . .	7
2.2	Função Biológica . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>15</b>
4.1	Descrição do Problema Molecular . . . . .	16
4.2	Considerações Básicas . . . . .	17
4.3	Métodos Ab Initio . . . . .	19
4.3.1	Teoria de Perturbações . . . . .	22
4.3.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	23
4.4	Métodos Semiempíricos . . . . .	24
4.5	Cálculo das estruturas . . . . .	26
4.5.1	Espectros de absorção . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>31</b>
5.1	Preliminares . . . . .	31
5.2	Monômeros . . . . .	39

---

5.2.1	Benzoquinona . . . . .	39
5.2.2	Catecol . . . . .	43
5.3	Dímeros . . . . .	51
5.3.1	oBx-oBy . . . . .	54
5.3.2	oBx-Py . . . . .	57
5.3.3	Px-Py . . . . .	62
5.3.4	(oB-oB)x e (oB-P)x . . . . .	66
6	<b>Conclusões</b>	<b>71</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Freqüentemente observamos que o fermento ou mesmo o crescimento normal das plantas ocorre junto com a aparição de uma pigmentação escura ou marrom. Em algumas árvores estes pigmentos são responsáveis pela cor e dureza do córtex, assim como na camada escura que aparece em muitas frutas, produto da exposição ao oxigênio. Pigmentos deste tipo existem em todo tipo de organismos da natureza na forma de macromoléculas [1]. Nos tecidos animais podem ser encontrados desde olhos e pele, onde parecem possuir uma função fotoprotetora, até no interior do ouvido e do cérebro, onde a sua função ainda não é completamente entendida [2].

Historicamente denomina-se de *melaninas* a todo tipo de pigmento escuro encontrado na natureza. Mais recentemente [3] [4], por melaninas, entendem-se um conjunto de macromoléculas biológicas compostas por monômeros de vários tipos de fenóis e indóis, imersos numa matriz protéica ou com carboidratos. Atualmente, o termo melanina obedece a uma classificação desses compostos, porém não definitiva, a partir dos seus precursores, em três grupos principais [1] [5]. *Eumelaninas*, geralmente caracterizadas por uma cor preta ou marrom e compostas basicamente por átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Presentes em organismos altamente desenvolvidos, como no caso do homem, aparecem nos tecidos da pele, cabelo, olhos e também na matéria escura do cérebro e fígado [6]. *Feo-*

*melaninas*, as quais apresentam uma coloração amarela e vermelha escura, com a presença de enxofre além dos átomos presentes nas eumelaninas. São responsáveis pela cor ruiva nos cabelos, olhos e penas das galinhas. E por último, as *Alomelaninas*, pigmentos escuros igualmente às eumelaninas, mas contendo majoritariamente C, O, H. Estas encontram-se desde fungos até plantas, passando por micróbios. Elas são talvez o grupo mais heterogêneo, sendo ao mesmo tempo o menos estudado [5]. As alomelaninas são o objeto de estudo do presente trabalho.

Em geral, o tipo de monômero que constitui as melaninas varia de organismo para organismo, e embora não se tenha certeza da sua estrutura, é possível selecionar algumas propriedades em comum. No passado, estas propriedades serviram para identificá-las fazendo uso do caráter pouco amigável das melaninas quando são analisadas. Este fato é refletido numa anotação feita por Jacobson e Millot citada por Prota [1], “embora não existam testes químicos específicos para melaninas, é possível identificar, pelo menos parcialmente, um pigmento natural marrom ou preto como melanina, dado que possua características como resistência a solventes comuns, branqueamento quando expostos a agentes oxidantes, e a capacidade de reduzir diretamente soluções amoníacas de nitrato de prata”. Comumente a degradação ou solubilização de melaninas é feita através de soluções alcalinas a altas temperaturas, por exemplo ácido hidrocloreídrico [7], a fim de eliminar qualquer outra estrutura biológica, assumindo que o material restante seja substancialmente melanina.

De medições físicas e da aparição do pigmento em diferentes organismos tem-se especulado muito sobre a função biológica das melaninas, sem se ter atualmente um consenso sobre o papel destes biopolímeros. A pigmentação que ocorre em vários organismos logo após a exposição à radiação solar faz pensar no papel fotoprotetor que teriam as melaninas. Estudos recentes [8] mostram que nem todas as melaninas presentes em tecidos revestidores possuem esta função. As melaninas parecem ser bons coletores de radicais livres, podendo controlar a quantidade de agentes citotóxicos como no caso do superóxido  $O_2^-$  [9]. Nas últimas décadas foram associadas mudanças drásticas no comportamento das melaninas

presentes na substância negra do cérebro e a aparição de desordens degenerativas como a Doença de Parkinson da qual sabemos muito pouco [10], [11]. Por outro lado, a pigmentação ou melanose está associada também com a formação de tecidos com uma alta resistência mecânica [12], [13] e com a dissipação de diversos tipos de energia em calor [14]. A análise química das estruturas dos polímeros de “melaninas puras” (procedente de fontes naturais) é raramente feita por ser um processo difícil e principalmente, por oferecer resultados indeterminados. Para estudar as melaninas deve-se extrair o pigmento aplicando técnicas muito corrosivas que provavelmente modificam a estrutura do polímero em estudo. Assim, diversos procedimentos para sintetizar melaninas a partir dos seus precursores têm sido implementados [1], [15].

Portanto necessita-se da utilização de diversas técnicas experimentais para ajudar a elucidar a composição química dos pigmentos. Assim, vários procedimentos experimentais têm sido implementados para tentar conhecer tanto a estrutura como o papel biológico das melaninas. Por exemplo, medidas de EPR <sup>1</sup> mostram a existência de pelo menos um spin desemparelhado por cada 100 a 200 unidades monoméricas [16]. Estudos recentes [17] nesta direção aplicados para a substância negra do cérebro, têm permitido mostrar que ali existe além de eumelaninas, também feomelaninas, podendo conhecer em que proporção se encontram as populações de cada uma. O uso de raios X sobre melaninas com diferentes origens [18] não revela nenhum tipo de estrutura em particular, apresentando picos pouco definidos. As diferentes proporções em que se encontram os elementos que formam os pigmentos de eumelanina foram parcialmente determinadas para polímeros provenientes de distintas fontes por meio da espectroscopia eletrônica por análise química <sup>2</sup> [19]. A presença de resíduos alifáticos, ou seja, carbonos fora de anéis aromáticos, determinados por NMR <sup>3</sup> também mostraram ter um papel importante na formação do pigmento [20].

O espectro ultravioleta e visível das melaninas é caracterizado por uma considerável

---

<sup>1</sup>Ressonância Paramagnética Eletrônica.

<sup>2</sup>Também conhecido como ECSA.

<sup>3</sup>Ressonância Magnética Nuclear.

absorção no intervalo de comprimentos de onda no visível, sendo esse caráter reforçado para o ultravioleta. O mesmo ocorre com a absorção no infravermelho [16].

Embora tenham sido aplicadas inúmeras técnicas para elucidar a estrutura das melaninas, continua até hoje sendo um problema em aberto. Uma alternativa para estudar esta classe de biopolímeros consiste no uso de técnicas computacionais que permitam complementar e talvez entender o que experimentalmente não podemos determinar. Cálculos de estrutura de bandas [21] para os compostos precursores das melaninas já se mostraram satisfatórios ao afirmar que os pigmentos são formados por oligômeros que podem aceitar um ou até dois elétrons. Estes resultados indicam claramente que as melaninas podem ser aceitadoras de elétrons, oferecendo mecanismos para a captura de radicais livres (potenciais agentes citotóxicos) e se mostram consistentes com a imagem de melaninas como semicondutores amorfos [22], [23], [24], [25]. A inclusão do meio em que se encontra imerso o pigmento também mostrou-se importante para determinar mudanças estruturais que podem favorecer a aparição de alguns compostos ou até inibindo outros [26]. Investigações dos agentes catalíticos, mais exatamente a enzima tirosinase ou catecol-oxidase, por teoria do funcional da densidade, têm mostrado que os sítios ativos são os átomos de cobre presentes no catalizador [27], atuando como atratores do oxigênio, facilitando assim a redução do catecol em quinonas. Os produtos resultantes da subsequente polimerização destas últimas dão origem aos pigmentos escuros. Esta é uma linha de pesquisa que tem mostrado grandes avanços nos últimos anos [28], [29], [30].

Todos estes estudos computacionais em conjunto com os resultados experimentais permitem pensar nas melaninas como uma nova geração de biomateriais. Não seria ousado se, ao invés de pensar no que as melaninas atualmente fazem, perguntássemos o que poderia ser feito a partir destes biopolímeros. Os primeiros passos para estudar sistemas alternativos diferentes dos que aparecem em situações biológicas já estão sendo dados. Recentemente, pesquisas realizadas neste sentido têm sido feitas numa tentativa de criar filmes delgados de melaninas e examinar suas propriedades sob diferentes solventes, este último com fins



tecnológicos [15]. Possíveis aplicações fotovoltaicas também já foram sugeridas [31] pretendendo usar o grande intervalo de absorção no qual é detectada fotocorrente quando filmes de melaninas são iluminados. Cabe mencionar que o comportamento eletroquímico das melaninas como nanoagregados ou colóides parece promissor [32].

As melaninas foram apresentadas como pigmentos biológicos distribuídos por toda classe de organismos presentes na natureza, com propriedades físico-químicas únicas e com a possibilidade de abrir uma nova geração de biomateriais. Ao longo do último século grandes esforços para elucidar a função, a estrutura e o comportamento destas macromoléculas foram feitos, se obtendo resultados surpreendentes e também frustrantes. Infelizmente uma grande porcentagem dos estudos já realizados estão enfocados numa pequena variedade de compostos, em maior parte *eumelaninas* e mais recentemente *feomelaninas*, talvez pela sua estreita relação com a doença de Parkinson. Sobre as *alomelaninas* poucos estudos têm sido realizados, sendo um dos objetivos deste trabalho tentar obter informações estruturais e do comportamento eletrônico destas.



# Capítulo 2

## Alomelaninas

Neste capítulo faremos uma breve descrição do que se entende por alomelaninas, considerando alguns dos primeiros pigmentos associados com este tipo de melanina. De igual forma discutiremos quais são as principais funções e propriedades atribuídas a estes compostos biológicos e sua importância.

### 2.1 Descrição

O termo alomelaninas é procedente do grego “ $\alpha\lambda\lambda\theta\sigma$ ” que significa “outro” e denota o tipo de pigmento não animal resultante da oxidação de fenóis. As alomelaninas possuem pouco conteúdo de nitrogênio ou enxofre, sendo assim carbono, oxigênio e hidrogênio os seus maiores constituintes. Exemplo de um organismo característico que produz este pigmento é o *Ustilago Maydis*, um fungo que ataca a planta de milho. Alguns alimentos como a batata e a maçã quando expostas ao contato com o ar também apresentam melanose. A partir de agora entenderemos *melanose* como a aparição de pigmentação escura resultante da formação de melaninas, diferente de *melanogênese* que é o processo pelo qual é criado o pigmento.

As primeiras pesquisas realizadas para tentar elucidar a origem da pigmentação escura

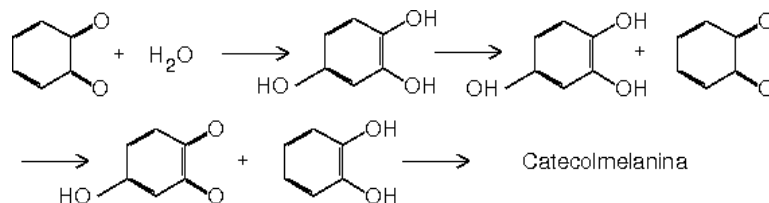


Figura 2.1: Esquema proposto por Nelson et al [34] 1944 para a melanogênese.

em plantas foram uma série de estudos realizados primeiro por Mason [33] e logo continuados por Piatelli e colaboradores [7]. Nestes trabalhos foram feitas comparações entre os pigmentos resultantes da ação do *Ustilago Maydis* e aqueles formados pela oxidação de catecol. Esta iniciativa nasceu de ter-se conhecido o catecol como principal substrato ao formar o pigmento. Os resultados daí obtidos permitiram afirmar que em essência o pigmento produzido pelo fungo é catecol-melanina, ou seja, a coloração escura estava intimamente ligada com a formação de derivados da oxidação do catecol.

Outro avanço foi a descoberta da o-benzoquinona como primeiro e maior produto presente logo após a oxidação do catecol pela enzima tirosinase ou catecol oxidase (como é chamada quando referida a plantas e fungos), ficando talvez claro o primeiro passo para a melanogênese. Sendo a o-benzoquinona uma substância altamente instável [27], quando produzida tem um tempo de vida muito curto, possivelmente reagindo tanto com o catecol e com ela mesma. A partir dessa imagem vários caminhos para a melanogênese têm sido propostos. Um dos primeiros esquemas é o apresentado na figura 2.1 introduzido inicialmente por Nelson [34]. Aqui em primeiro lugar a o-benzoquinona é hidratada dando origem a hidroxihidroquinona. Logo, sucessivas reações deste composto com a o-benzoquinona geram catecol e hidroxiquinona, dos quais é formado finalmente o pigmento.

Este esquema foi em seu momento amplamente debatido e finalmente refutado por Mason, que propôs como reação principal a condensação da o-benzoquinona como mostrado na figura 2.2. Esta proposta se baseou num procedimento realizado por fotometria da oxidação do catecol [33]. Nele aparecia em poucos segundos, logo depois de começar a oxidação do catecol, uma rápida mudança no espectro de absorção (logo identificada como a absor-

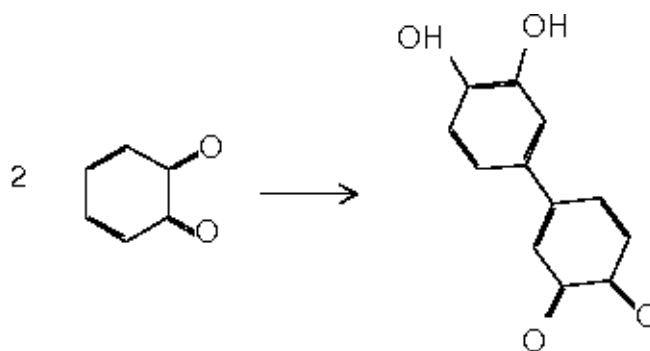


Figura 2.2: Condensação proposta por Mason em 1959 [33] como reação chave para a melanogênese.

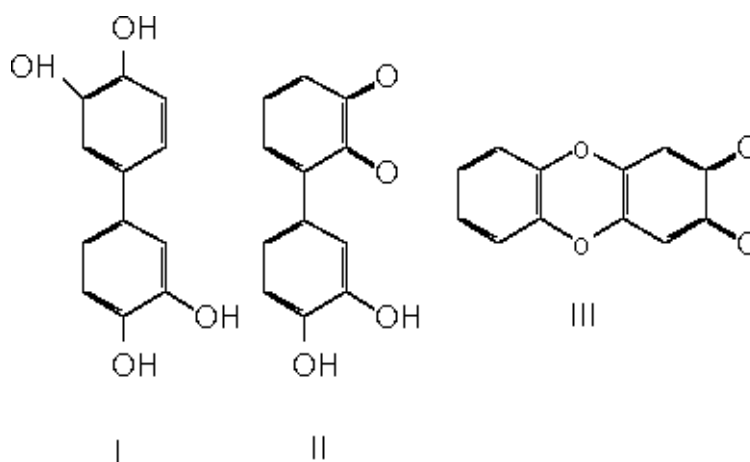


Figura 2.3: Variedade de estruturas de baixo peso molecular (diferentes do catecol e o-benzoquinona) presentes durante a oxidação do catecol.

ção da o-benzoquinona). O escurecimento total, próprio do pigmento de alomelanina, era evidente somente cerca de uma hora depois.

Trabalhos paralelos realizados por Forsyth e Quesnel [35], [36] onde examinaram os produtos de menor peso molecular formados durante a oxidação do catecol, confirmaram o proposto por Mason e adicionalmente acharam em proporção considerável outros compostos. Exemplos destas estruturas estão apresentadas na figura 2.3.

## 2.2 Função Biológica

A habilidade de produzir alomelaninas está espalhada entre uma vasta variedade de organismos. Estas melaninas muito provavelmente formam um conjunto heterogêneo de biopolímeros resultado de diversas substâncias fenólicas. Não sendo conhecida a especificidade deste tipo de pigmento tem-se especulado muito sobre a sua importância para a vida. Ao que parece as melaninas não são indispensáveis para a vida, pois mudanças drásticas nos genes que determinam a produção do pigmento dificilmente são letais [37]. Isto não significa que se deva subestimar o papel das alomelaninas, pois elas fornecem a muitos organismos vantagens adaptativas.

Talvez a função biológica atribuída com maior frequência às alomelaninas, igual para os outros tipos de melaninas, seja a de fotoproteção. O amplo intervalo de comprimentos de onda nos quais absorvem energia é talvez motivo para isso. Este intervalo vai desde o ultravioleta e visível até o infravermelho atuando como: protetores de danos a nível celular, escudo ou revestidor de fotoreceptores e agentes dissipadores de energia térmica. Outra função geralmente verificada é a das melaninas serem estabilizadores de radicais livres. Esta propriedade permite o controle de radicais livres instáveis, como o caso do  $O_2^-$ , o qual entra em contato com alguns organismos danificando células e tecidos. As melaninas também parecem funcionar como uma armadilha para cátions, devido a possuir carboxilatos como precursores e estes têm um caráter aniônico. Um exemplo desta última função é quando metais de transição se ligam às alomelaninas para logo serem excretados pelas raízes das plantas.

Como os organismos produtores de alomelaninas são diferentes daqueles que sintetizam outro tipo de melaninas, a sua função biológica tem variadas interpretações. Por exemplo, parece provável que a captura e doação de elétrons, nas alomelaninas presentes na alga *Shewanella Algae*, torne possível a produção de energia em condições anaeróbicas, como a fosforilação oxidativa realizada nas mitocôndrias [38].

No húmus, a matéria orgânica depositada no solo, as alomelaninas produzidas pelas raízes das plantas e algumas bactérias [39] ali presentes contribuem para a proteção contra a radiação UV, embora o balanço de íons no solo também pareça ser a sua principal função.

Estudos recentes mostram como é afetada a vulnerabilidade de plantas a parasitas e fungos, dependendo do grau de melanização nestes últimos. A presença de alomelanina aparece associada com uma alta resistência mecânica em diversos organismos. No caso do *Colletotrichum Graminicola*, um fungo patogênico que ataca o colmo da planta do milho, foi demonstrado que o pigmento na parede celular diminui em menos 1nm o tamanho dos seus poros fazendo-a mais resistente sem afetar a permeabilidade da mesma. Esta resistência permite suportar pressões da ordem de  $17\mu\text{N}/\mu\text{m}^2$ , o equivalente a 8 toneladas sobre a superfície da mão de uma pessoa [40].

O escurecimento enzimático pode ser entendido como a aparição da pigmentação escura em frutos e plantas, como resultado da oxidação de fenóis a partir da enzima catecol oxidase. Este tipo de melanose geralmente afeta tanto o sabor como o valor nutricional dos alimentos. Por exemplo, no caso da exportação de maçã é estimado perdas de cerca de 20% por causa deste escurecimento [41]. Além de ocorrer em plantas, este escurecimento é também característico de crustáceos, que por serem produtos mais valiosos as perdas por melanose são ainda maiores.

A melanose em plantas também pode ter conseqüências benéficas para algumas classes de alimentos como o café, chá ou cacau. Aqui, dependendo do requerido pelo produto, é preferida uma coloração mais escura tornando-o mais amargo e forte.

Assim existe um grande interesse por controlar ou inibir a pigmentação que surge em muitos alimentos. Atualmente, este escurecimento é um processo pouco conhecido e abordado sempre em função da enzima e não dos produtos que dão origem ao pigmento.





# Capítulo 3

## Objetivos

Neste trabalho consideraremos como precursores de alomelaninas os monômeros de catecol e benzoquinona, junto com as possíveis estruturas formadas da interação entre eles. O primeiro dos monômeros é o substrato que interage com a enzima catecol oxidase para obter finalmente como produto o segundo. Da interação entre os monômeros é possível obter dímeros, trímeros e oligômeros que podem chegar a alcançar tamanhos consideráveis. A existência de poucos dados experimentais deixa como primeira opção a utilização de técnicas computacionais para caracterizar inicialmente o comportamento das estruturas. No estado atual dos procedimentos computacionais, o estudo de famílias de grandes oligômeros se torna proibitivo para algumas técnicas ab initio devido ao alto custo computacional. É por isso que como ponto de partida temos de:

- *Realizar um estudo comparativo entre as predições obtidas para métodos de primeiros princípios, os modelos semiempíricos AM1 e PM3 (a serem introduzidos posteriormente), e dados experimentais na busca de uma descrição pouco custosa computacionalmente para os monômeros do catecol e benzoquinona.*

A partir desses resultados escolher o modelo semiempírico que melhor descreva os monômeros, para assim ter que:

- *Estudar as estruturas dos possíveis dímeros e oligômeros formados dos monômeros de benzoquinona e catecol, assim como também determinar momentos de dipolo, calor de formação, espectros de absorção e o caráter aceitador/doador de elétrons destas moléculas.*

# Capítulo 4

## Metodologia

O modelamento molecular pode ser entendido como a aplicação de métodos matemáticos e princípios teóricos que ajudem na solução de problemas relacionados com a estrutura, seja conformacional ou eletrônica, de sistemas moleculares. Isso faz possível com que esses métodos sejam úteis na hora de predizer e calcular propriedades tais como comprimentos e energias de ligação, distribuição de cargas, transições eletrônicas, entre outras. Cabe mencionar que no estado atual, estas técnicas permitem estimar grandezas com um alto grau de confiança (cerca de 1kcal/mol para a energia), o que as torna atrativas no momento de estudar sistemas que não conseguimos estudar facilmente de maneira experimental. Um indício da importância que estas técnicas alcançaram pode-se ver do fato que em 1998 foi outorgado o Prêmio Nobel de Química a Walter Kohn e John Pople, pelo desenvolvimento da teoria do funcional da densidade e pela contribuição ao desenvolvimento dos métodos computacionais em química quântica [42].

A seguir vamos apresentar uma revisão sucinta da teoria necessária para o modelamento molecular a ser utilizado no nosso trabalho. Primeiramente discutiremos os métodos conhecidos como **ab initio** ou de primeiros princípios (sendo chamados assim por não utilizarem de parâmetros experimentais) e mostraremos as principais relações usadas para o cálculo de observáveis. Estes métodos possuem a característica de ter um custo computacional muito

elevado, o que significa que o tempo que demora para realizar tarefas como otimização de geometrias ou sequer cálculos de energias é muito alto. Estudaremos também técnicas na base de aproximações feitas sobre os métodos de primeiros princípios, mas que incluem valores ajustados de dados experimentais com a finalidade de economizar tempo. Estes últimos, conhecidos como métodos **semiempíricos**, são amplamente utilizados devido a serem, em alguns casos, da ordem de 1000 vezes mais rápidos que os métodos *ab initio*.

## 4.1 Descrição do Problema Molecular

O que queremos descrever da melhor maneira possível são as estruturas de moléculas. Para isso começamos com a suposição de que a estrutura eletrônica molecular é descrita principalmente em termos da interação entre as cargas eletrônicas com os átomos e outras moléculas. Assim podemos entender as ligações entre átomos numa molécula como uma redistribuição de carga eletrônica em relação aos átomos que a constituem. Sendo estas ligações produto da reorganização da carga eletrônica na molécula, podemos afirmar que serão estabelecidas de tal forma que a molécula seja estável ou que a energia total da mesma seja minimizada fazendo o sistema estar em equilíbrio. Da conservação da energia sabemos que

$$H = T + V \quad (4.1)$$

onde  $H$  é o hamiltoniano do sistema,  $T$  e  $V$  são as energias cinética e potencial, respectivamente. Para uma molécula com  $N$  núcleos e  $M$  elétrons tem-se que a energia cinética é igual a

$$T = \sum_n^N T_n + \sum_m^M T_m \quad (4.2)$$

Aqui o primeiro termo é a contribuição da energia cinética dos núcleos atômicos, cada um com massa  $m_n$ , e o segundo termo é o correspondente aos elétrons (massa  $m_e$ ). Agora a

energia potencial, originada a partir da interação eletrostática

$$V_{st} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_s q_t}{|\vec{r}_s - \vec{r}_t|} \quad (4.3)$$

pode-se escrever como

$$V = \frac{1}{2} \sum_s^{N+M} \sum_{t \neq s}^{N+M} V_{st} \quad (4.4)$$

onde os  $q_s, q_t$  fazem referência a  $-e$  no caso de elétrons e  $Ze$  no caso do núcleo dos átomos. Então como primeiro passo para estimar corretamente as estruturas que uma molécula em particular iria adotar, pode-se pensar naquelas nas quais a energia é minimizada. Vejamos então como a descrição da mecânica quântica fornece uma ferramenta que consegue fazer isso.

## 4.2 Considerações Básicas

Sabemos que a descrição feita pela mecânica quântica para o nosso sistema, neste caso formado por núcleos atômicos e elétrons, é através da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_E = E\Psi_E \quad (4.5)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $E$  é o autovalor da energia e  $\Psi_E$  é a função de onda correspondente à energia  $E$ . Das equações (4.1, 4.2, 4.4) podemos escrever o hamiltoniano do sistema trocando  $H, T, V$  pelos operadores  $\hat{H}, \hat{T}, \hat{V}$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (4.6)$$

o que explicitamente é

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} + \frac{1}{2} \sum_u \sum_{v \neq u} \frac{e^2}{|\vec{r}_u - \vec{r}_v|} - \frac{1}{2} \sum_u \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_u - \vec{r}_k|} \quad (4.7)$$

onde os dois primeiros termos representam o operador energia cinética dos núcleos e elétrons, o terceiro e quarto ao operador energia potencial de repulsão entre os núcleos e elétrons respectivamente, e por último o quinto é o correspondente à energia potencial de atração dos núcleos sobre os elétrons. Tentar resolver a Eq. (4.5) sendo o hamiltoniano igual ao da Eq. (4.7) é uma tarefa nada fácil e até agora só solúvel exatamente para átomos monoelétrônicos, onde os termos de repulsão eletrônica e nuclear não existem. Estes termos apresentam uma enorme dificuldade na hora de obter a solução exata das autofunções  $\Psi_E$ . É por isso que para o estudo de sistemas com mais de um elétron ou átomos utilizasse uma série de considerações como veremos a seguir. A primeira delas tem a ver com a separação do movimento dos núcleos atômicos e dos elétrons. Esta aproximação está baseada principalmente na grande diferença que existe entre as massas dos elétrons e dos prótons. Fisicamente, pode-se pensar como se a relaxação eletrônica ocorresse muito mais rápido que a nuclear. Isto permite considerar os núcleos em repouso em relação aos elétrons. No final, a energia cinética nuclear estaria desligada dos elétrons, a correlação no termo atrativo da energia potencial entre núcleos-elétrons é eliminada, e a energia potencial entre núcleos seria simplesmente uma constante a ser calculada para uma determinada configuração geométrica. Este conjunto de considerações dá origem ao que é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Desta forma, o hamiltoniano 4.7 passa a ser

$$(\hat{H}_{el} + \hat{V}_N) \Psi_{el} = \left( \hat{H}_{el} + \frac{1}{2} \sum_u \sum_v \frac{Z_u Z_v e^2}{|\vec{r}_u - \vec{r}_v|} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (4.8)$$

onde  $\Psi_{el}$ ,  $E_{el}$  são a função de onda e a energia eletrônica,  $V_N$  é a energia de repulsão núcleo-núcleo (sendo  $r_u$  e  $r_v$  parâmetros) e  $\hat{H}_{el}$  inclui os termos de energia cinética, energia potencial

devida à atração núcleo-elétron (de novo com as posições dos núcleos só como parâmetros) e a energia de repulsão elétron-elétron. É interessante notar que  $V_N$  na Eq. (4.8) é uma constante para uma determinada configuração, sendo assim possível obter a solução para os  $\Psi_{el}$  sem o termo  $V_N$  (pois as funções de onda são invariantes frente adição ou subtração de constantes) adicionando depois esta energia ao autovalor obtido e finalmente achar o valor de  $E_{el}$ .

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer ainda torna-se difícil achar a solução analítica do nosso problema. À primeira vista podemos acreditar que não fosse necessária mais nenhuma aproximação na hora de resolver a eq. (4.8), mas isto não é certo devido a que ainda existe o problema de correlação no movimento dos elétrons.

Como mencionamos anteriormente parece improvável ainda obter uma solução analítica com as aproximações já feitas. Desta forma uma técnica que na atualidade é amplamente usada foi proposta por Hartree e por Fock [43]. Ela consiste em considerar como solução de  $H_{el}$  uma função de onda resultado do produto de funções de onda de um elétron. O princípio variacional garante que teremos sempre como valor inferior o mínimo da energia para uma determinada configuração. Por outro lado, para esta função estar bem definida, ela deve ser antisimétrica trocando de sinal frente à troca de quaisquer dois elétrons e levar em conta o fato de que cabem dois elétrons por cada nível de energia, cada um com spins opostos. Isto pode ser possível considerando a função de onda como um determinante de Slater.

### 4.3 Métodos Ab Initio

Em 1951 Roothaan e Hall propuseram, independentemente, expandir os orbitais moleculares como uma combinação linear de um conjunto base de funções de um elétron,

$$\psi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4.9)$$

onde as  $\psi_i$  representam os orbitais moleculares,  $\phi_\mu$  as funções base e os  $c_{\mu i}$  são os coeficientes da expansão. A partir desta representação é possível mostrar que existe uma relação a ser cumprida pelos coeficientes  $c_{\mu i}$  e os autovalores de energia que caracterizam cada um dos estados energéticos no sistema. Esta relação é conhecida como equação secular, e na forma de determinante é expressa como,

$$\det (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (4.10)$$

onde  $\epsilon_i$  representa as energias para cada orbital molecular e os  $F_{\mu\nu}$  e  $S_{\mu\nu}$  da seguinte forma,

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (4.11)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (4.12)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A Z_A r_{1A}^{-1} \right] \phi_\nu(1) d^3\vec{r}_1 \quad (4.13)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i c_{\lambda i}^\dagger c_{\sigma i}, \quad (4.14)$$

Aqui  $F_{\mu\nu}$  é conhecido como hamiltoniano de Fock, dentro dos colchetes em  $H_{\mu\nu}$  se encontra o hamiltoniano de interação de um elétron com todos os núcleos e  $P_{\lambda\sigma}$  é conhecida como a matriz de coeficientes. Os termos da forma  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  e  $(\mu\lambda|\nu\sigma)$  são as integrais de dois elétrons definidas como

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.15)$$

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \int \int \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(1) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.16)$$

$$(4.17)$$



e são conhecidas como integrais de Coulomb e de troca, respectivamente. O termo de Coulomb é uma integral de dois elétrons, cada um com a carga distribuída espacialmente segundo  $\phi_\mu$  ou  $\phi_\nu$ . Este termo equivale ao valor que teria a repulsão entre elétrons se cada um deles se movimentasse independente dos outros. A integral de troca equivale à energia que teriam dois elétrons com spin alinhados situados espacialmente em  $\phi_\mu$  e  $\phi_\nu$ .

O hamiltoniano de Fock é muito peculiar porque embora seja um Hamiltoniano de uma partícula, envolve dentro de si mesmo as próprias autofunções e seus coeficientes. O procedimento em que este sistema de equações se resolve é comumente de teste e erro, ou seja de forma iterativa. Primeiro é assumido um conjunto inicial de prova  $\psi_1^{(0)} \psi_2^{(0)} \dots$  a partir do qual podemos calcular os termos de Coulomb e Troca, obtendo assim um primeiro valor para o operador Hamiltoniano de Fock,  $F^{(0)}$ . E em seguida com a obtenção das autofunções  $\psi_1^{(1)} \psi_2^{(1)} \dots$  do operador assim construído. O novo conjunto  $\{\psi^{(1)}\}$  é utilizado para construir o seguinte operador  $F^{(1)}$  e continuando dessa maneira até que o conjunto  $\{\psi^{(r)}\}$  seja igual ao  $\{\psi^{(r+1)}\}$ . Este último conjunto de orbitais moleculares gerados é consistente com o campo que eles mesmos geram.

Este procedimento é conhecido como de Campo Autoconsistente ou SCF (pela sua sigla em inglês). Na figura 4,1a mostra-se uma representação esquemática para um cálculo SCF. No caso de camada fechada se obtém um certo número de orbitais moleculares, os quais estão preenchidos (possuindo as menores energias) e outro tanto que aparecem vazios. Cada um dos orbitais preenchidos está ocupado por dois elétrons com spins opostos. De especial interesse são os últimos orbitais ocupados e os primeiros vazios, pois ajudam a compreender em muitos casos reações químicas, energias de ionização e afinidade eletrônica de diferentes compostos. O último dos orbitais preenchidos é conhecido como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e o primeiro vazio como LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Um esquema clarificando esta última imagem aparece na figura 4,1b. Resta dizer que para cada uma das autofunções  $\psi_i$  se tem um autovalor  $\epsilon_i$  correspondente com a energia do orbital molecular  $i$ , sendo então a energia eletrônica total do sistema na

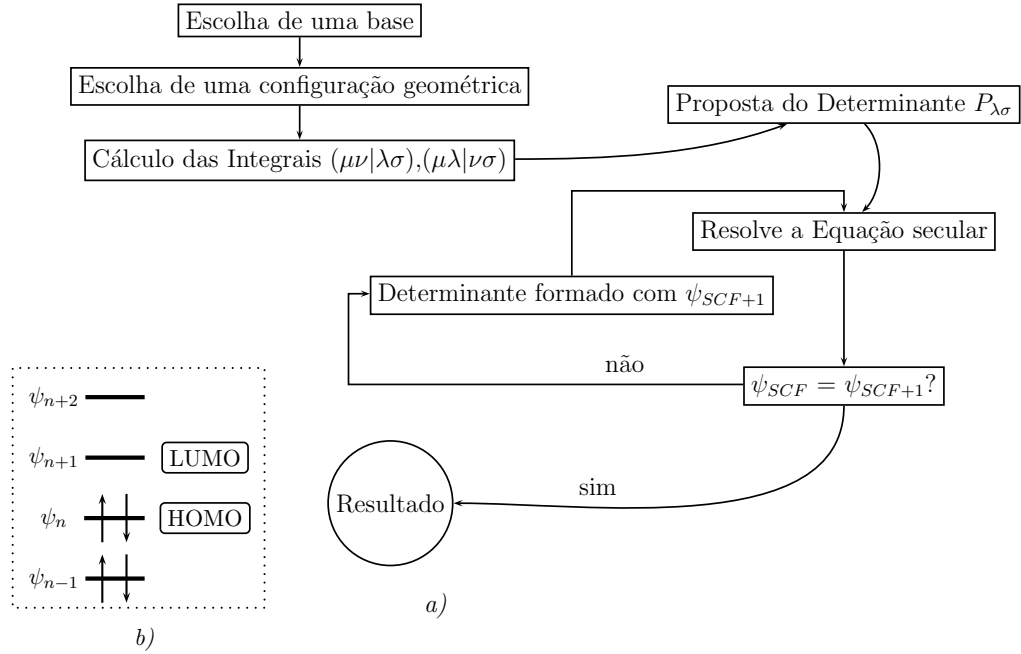


Figura 4.1: a) Diagrama exemplificando uma iteração SCF (Self Consistent Field) para determinação dos coeficientes  $c_{\mu i}$ . Em b) esquema de configuração eletrônica para um sistema de camada fechada.

aproximação Hartree-Fock

$$E_{HF} = \sum_i^{oc} \epsilon_i, \quad (4.18)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais ocupados. A energia assim calculada não inclui efeitos de correlação eletrônica, sendo a energia total do tipo

$$E = E_{HF} + E_{corr}, \quad (4.19)$$

onde  $E_{corr}$  representa a energia de correlação. Vários métodos foram desenvolvidos para levar em conta tais efeitos, alguns deles apresentados a seguir.

### 4.3.1 Teoria de Perturbações

O hamiltoniano de Fock é um operador de uma partícula e não leva em consideração efeitos de correlação entre os elétrons. Dependendo do tamanho dos sistemas em estudo

estes efeitos poderiam ser relevantes. Uma das formas de incluir a correlação entre elétrons é incluí-la como se fosse um potencial externo permitindo assim usar teoria de perturbações. Esta teoria foi desenvolvida por Möller e Plesset em 1934 [44], e mostrou que não existe ganho em calcular a correção de primeira ordem pois a energia coincidia com a calculada pela teoria de Hartree-Fock. Logo é preciso incluir termos de segunda ordem em teoria de perturbações para obter a primeira correção na energia,

$$E^{(2)} = \sum_i^{oc} \sum_{j>i}^{oc} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (4.20)$$

onde  $\epsilon$  são as energias, os termos entre parênteses correspondem às integrais de dois elétrons e as somas são feitas sobre os orbitais ocupados e virtuais. Esta correção até segunda ordem é conhecida como MP2, existindo também correções de ordens superiores (MP3, MP4,  $\dots$ , MPn) [45], mas o seu uso para fins deste trabalho é proibitivo por terem um custo computacional muito elevado.

### 4.3.2 Teoria do Funcional da Densidade

Outro formalismo derivado de um princípio desenvolvido e aplicado ao estudo de sólidos é a teoria do funcional da densidade [46] (DFT<sup>1</sup>) recentemente utilizado no estudo de sistemas moleculares. Neste método a energia de correlação é considerada como um funcional da densidade eletrônica tridimensional. Embora não se conheça a forma exata do funcional, muitas propostas foram feitas e desenvolvidas para uma grande variedade de problemas. A aproximação inicial usada para sólidos onde era possível conhecer a nuvem eletrônica numericamente, chamada de LDA [47]<sup>2</sup>, não descreve muito bem as energias de ligação de moléculas. A falta de uniformidade para a distribuição da densidade eletrônica para pequenos sistemas é uma das principais limitações da aproximação LDA. Contudo,

---

<sup>1</sup>Density Functional Theory

<sup>2</sup>Local Density Approximation

foram criados diversos métodos para corrigir isto entre os quais se destaca o GGA [48] (Generalized Gradient Approximation), onde se considera que os funcionais não dependem só da densidade eletrônica mas também do seu gradiente.

Hoje em dia o método DFT é usado junto com o Hartree-Fock como tratamento alternativo para o problema de correlação eletrônica em sistemas moleculares. Esta mistura dá como resultado os chamados métodos híbridos. Neles é adicionada à energia de troca do método HF aquela obtida por DFT,

$$E_{\text{híbrido}} = (1 - a)E_{\text{DFT}} + aE_{\text{HF}} \quad (4.21)$$

sendo ajustada por um parâmetro  $a$  que possui valores entre 0 e 1 [49]. Um dos funcionais vastamente utilizado no estudo de moléculas é o B3LYP [50]. Devido à confiabilidade dos resultados oferecidos, este método foi utilizado como controle na parte preliminar do nosso trabalho.

## 4.4 Métodos Semiempíricos

O principal inconveniente com os métodos de primeiros princípios é seu elevado custo computacional originado no cálculo das integrais de vários elétrons. Diferentes alternativas foram implementadas em função de economizar tempo na hora de computar estas integrais. Alguns métodos foram criados parametrizando estas integrais como função de algum observável, como o calor de formação ou variáveis espectroscópicas, para alcançar este objetivo. Diferentes aproximações baseadas na idéia que as principais propriedades eletrônicas residem naqueles elétrons situados nas camadas de valência têm sido desenvolvidas.

A primeira destas aproximações, CNDO [51] (Complete Neglect of Differential Overlap) desprezava qualquer tipo de recobrimento diferencial entre os diferentes orbitais atômicos. Nem todos os orbitais atômicos eram considerados, só aqueles que pertencem à camada de

valência. Assim, por exemplo, para um átomo de carbono são apenas considerados os orbitais  $s$  e  $p$ , sendo que para o hidrogênio simplesmente o orbital  $s$ . Uma aproximação menos drástica é onde se desconsidera o recobrimento diferencial somente para orbitais situados em átomos diferentes, é chamada de INDO [52] (Intermediate Neglect of Differential Overlap). Nela serão diferentes de zero os termos do tipo  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  onde  $\mu$  e  $\nu$  estão situados no mesmo átomo, assim como  $\lambda$  e  $\sigma$ . É possível também fazer inclusão das integrais de dois elétrons em diferentes átomos. Esta aproximação é conhecida como NDDO [51] (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Dela fazem parte alguns modelos muito usados atualmente como o AM1 (Austin Model 1) [53] e PM3 (Parametric Model 3) [54]. Diferentes trabalhos mostram a vantagem que apresentam AM1 e PM3 em descrever as propriedades de hidrocarbonetos e alguns derivados, razão pela qual serão utilizados neste trabalho [55], [56]. A priori não existe uma forma de determinar qual dos dois funcionará melhor para determinados sistemas, porque ambos possuem as mesmas aproximações no hamiltoniano, mudando unicamente a forma em que foram parametrizados. O modelo PM3 desenvolvido mais recentemente que o AM1, tenta corrigir alguns erros na escolha dos parâmetros do AM1, pois se alega que este último possui pouca rigorosidade estatística tendo sido feita a parametrização sobre um pequeno conjunto amostral. Na realidade cada sistema é uma situação diferente de tal maneira que o modelo AM1 ainda pode ser bastante utilizado no estudo desses sistemas. Recentemente duas outras versões aperfeiçoadas do PM3, o PM5 e o PM6 [57] foram desenvolvidas, mas sua confiabilidade ainda está pouco testada.

Outro modelo semiempírico usado neste trabalho foi ZINDO/S (Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap) [58] o qual está baseado no INDO. Esta parametrização realizada por Zerner [59] teve como objetivo prever as transições espectroscópicas no intervalo UV/VIS de diferentes compostos, devido ao fato das aproximações baseadas no NDDO possuírem pouca acurácia quando se quer calcular as energias de excitações eletrônicas. Com o objetivo de alcançar uma alta precisão, o modelo ZINDO é utilizado junto com o método de interação de configurações [45] (C.I.) para obter uma descrição adequada dos estados

de transição. No método C.I. primeiro são construídas funções de onda trocando um dos orbitais ocupados (da solução do estado base obtida por HF) por outro que esteja vazio, e em seguida superpõem-se como uma combinação linear. Esta última representa uma melhor aproximação da função de onda do sistema e geralmente obtêm-se resultados muito mais próximos [60] para as excitações eletrônicas. A probabilidade de cada transição ocorrer pode ser encontrada através da  $f_{ab}$

$$f_{ab} = \left( \frac{8m\pi^2}{3e^2h^2} \right) (E_b - E_a) |d_{ba}|^2 \quad (4.22)$$

onde  $d_{ab}$  é o momento de dipolo da transição  $a \rightarrow b$  [61]. A grandeza  $f_{ab}$  é chamada força do oscilador e é uma medida de quão favorecida ou não é a transição. Embora seja possível realizar cálculos de otimização de geometria com o ZINDO, os resultados não são muito bons em contraste com os modelos AM1 e PM3 que produzem boas geometrias e calores de formação, mas não espectros de absorção [62]. Em geral, utiliza-se as geometrias obtidas com os AM1 ou PM3, para os cálculos dos espectros através do ZINDO/S.

## 4.5 Cálculo das estruturas

Determinar corretamente as propriedades tais como energias de formação, momentos de dipolo, espectros de absorção, etc. das estruturas mencionadas no capítulo 2 implica primeiro realizar um estudo conformacional de cada uma delas para assim segurar que se encontrem num mínimo global dentro da superfície de energia potencial [49] (também conhecida como SEP). O procedimento para o mapeamento da SEP será ilustrado a seguir.

Primeiro estabeleceremos a numeração dos átomos para os monômeros e os dímeros a qual foi feita conforme mostrado nas figuras 4.2 e 4.3. Para os dímeros consideraremos também ligações do tipo C-O-C, além das C-C como sugerido em [7]. Não descartaremos os hetero-dímeros compostos como mistura de benzoquinona e catecol porque não existe uma

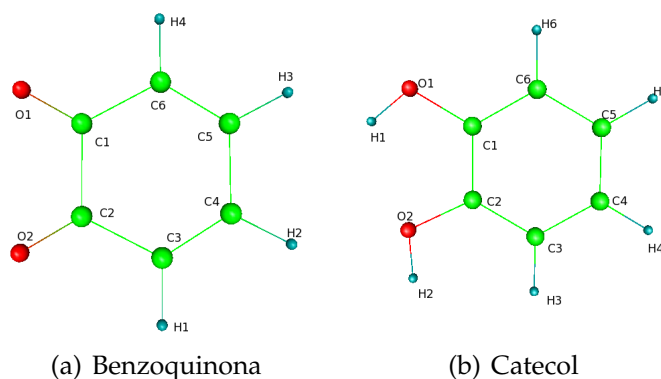


Figura 4.2: Enumeração escolhida para os átomos de a) Benzoquinona e b) Catecol. As cores vermelha, verde e azul correspondem aos átomos de oxigênio, carbono e hidrogênio, respectivamente.

razão que proíba este tipo de reação.

Como ponto de partida os comprimentos de ligação são estabelecidos tendo como referência valores já conhecidos na literatura em estruturas muito parecidas ou como resultado de uma média feita sobre vários compostos. Assim, por exemplo, para a benzoquinona os comprimentos iniciais entre átomos de carbono dentro dos anéis aromáticos foram de  $1,40\text{\AA}$  correspondente aos valores no benzeno. No catecol os comprimentos das ligações OH são de  $1,22\text{\AA}$ . Para os ângulos usamos igualmente valores de  $120^\circ$  tanto para C-C-C dentro dos anéis como para os C-C-H. Finalmente os ângulos para C-OH foram iniciados com o valor de  $110^\circ$ . Embora saibamos que anéis com simetria planar possuem uma estabilidade maior (menor energia) em princípio não consideramos as estruturas como planares. A partir deste ponto sucessivas mudanças nos comprimentos de ligação são realizadas em função de achar o mínimo de energia. No caso de termos um ou mais ângulos de torção livre, como nos OH do catecol ou nos diferentes sítios de dimerização, realizamos primeiro uma busca do mínimo local variando esses ângulos. Este procedimento para os monômeros foi comparado para várias técnicas com diferentes níveis de custo computacional. Na tabela 4.1 mostramos o método, a precisão alcançada, base utilizada e o tempo aproximado para realizar uma otimização típica<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Cálculos realizados num computador com processador Athlon 2,4GHz e 2GB de memória RAM

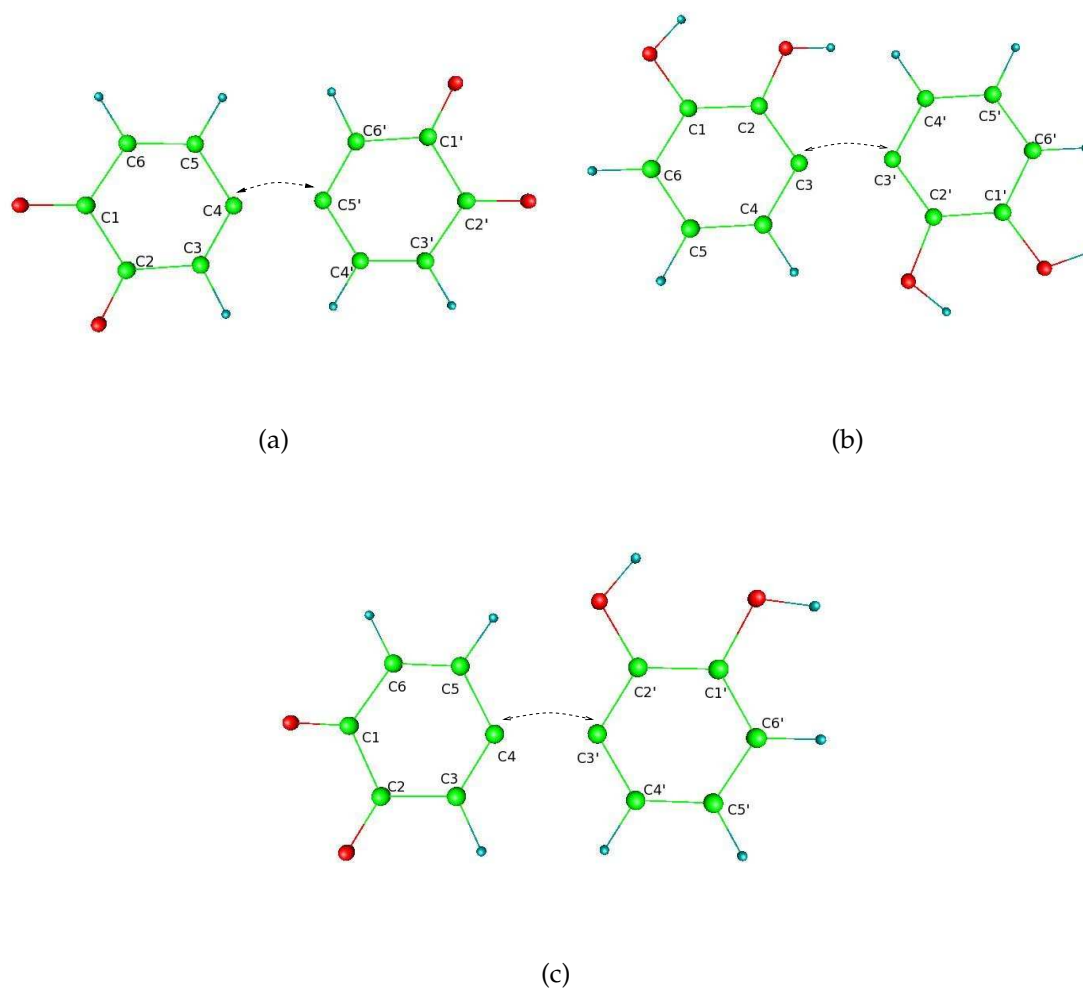


Figura 4.3: Representação esquemática das conformações dos dímeros. Aqui podemos distinguir três famílias, a) Benzoquinona-Benzoquinona, b) Catecol-Catecol e c) Benzoquinona-Catecol. Observamos que há uma perda de 2 átomos de hidrogênio em cada conformação quando da formação dos dímeros a partir dos monômeros.

Para os dímeros optaremos pelo método semiempírico que melhor se aproxime com os dados experimentais e com as estruturas preditas pelos métodos HF, MP2 e DFT.



Método	Base	Precisão(kcal/mol)	Tempo(s)
HF	6-31G*	0,003	$7 \times 10^3$
MP2	6-31G*	0,003	$2 \times 10^4$
DFT(B3LYP)	6-31G*	0,003	$7 \times 10^3$

Tabela 4.1: Precisão e bases para cada um dos métodos HF, MP2 e DFT numa otimização da estrutura do catecol. Os tempos correspondem a duração para alcançar a precisão desejada.

### 4.5.1 Espectros de absorção

O espectro de absorção da benzoquinona foi obtido de [63]. Os dados experimentais foram acessados graças à base de dados do NIST <sup>4</sup>.

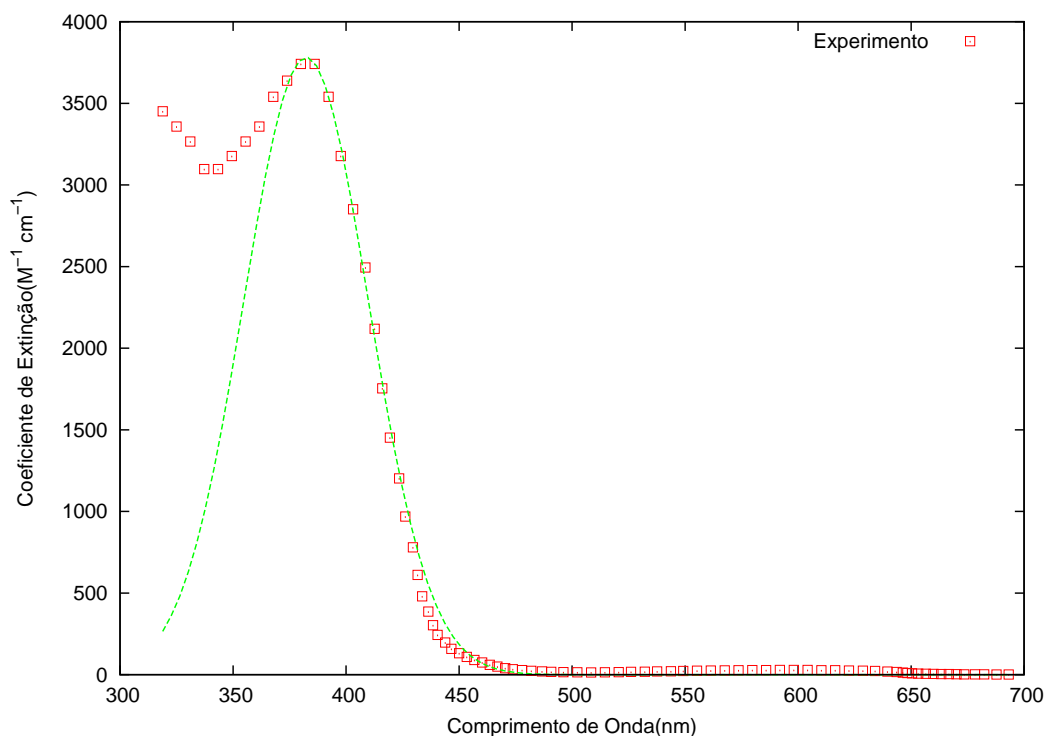


Figura 4.4: Coeficiente de extinção como função do comprimento de onda. Em linha tracejada aparece o ajuste aos dados experimentais (quadrados).

Na figura 4.4 aparecem os dados experimentais junto com um ajuste gaussiano para o maior pico de absorção. Este último tem a forma  $ae^{-b(c-x)^2}$  onde  $a = 3781\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $b = 6,63 \times 10^{-4}\text{nm}^{-2}$  e  $c = 382,3\text{nm}$ . Esta gaussiana corresponde a uma absorção máxima

<sup>4</sup>Da sigla em inglês para National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov>

num comprimento de onda de 382,3nm e com largura de banda 60nm. Infelizmente para o catecol existe somente uma estimativa para o valor do pico máximo de absorção numa medição feita por Beck [64] no ultravioleta próximo, na faixa dos 270nm até 310nm. O valor do comprimento de onda para o qual tínhamos a maior absorção neste último foi de 280nm.

Ao longo deste trabalho a simulação dos espectros foi feita considerando gaussianas com picos centrados num comprimento de onda correspondente à energia da transição calculada pelo modelo ZINDO/S, altura igual à força do oscilador e largura de 30nm. Não foi utilizado o valor de 60nm para a largura de banda obtido no caso da benzoquinona, para poder distinguir em alguns casos transições que fiquem muito próximas.

# Capítulo 5

## Resultados

Os modelos apresentados anteriormente foram implementados em diferentes pacotes computacionais. Para a otimização das estruturas pelos métodos HF e DFT foram usados os programas Hyperchem [65] e Orca [66] indistintamente, onde obtemos resultados equivalentes. A base escolhida para cada um destes métodos foi a 6-31G\* seguindo a notação do Pople, razão pela qual nos referiremos a HF(6-31G\*) ou DFT(6-31G\*) simplesmente como HF e DFT. Para os cálculos semiempíricos dos modelos AM1 e PM3 foi utilizado o pacote Mopac [67]. Os estados excitados calculados pelo modelo ZINDO/S também foram executados usando a implementação existente no programa Orca [68]. O número total de estruturas estudadas entre monômeros e dímeros com as respectivas formas iônicas somam um total de 64. Foram utilizados 3 computadores, cada um com 2 processadores AMD Athlon 2600+ e 2GB de memória RAM, os quais fazem parte do *cluster* nas instalações do grupo GSONM<sup>1</sup>.

### 5.1 Preliminares

A seguir apresentamos os resultados obtidos para as estruturas dos monômeros de benzoquinona e catecol, já otimizadas. Embora tenham sido feitas otimizações a partir dos mé-

---

<sup>1</sup>Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais, IFGW-UNICAMP.

todos HF e MP2 com bases 3-21G e 6-31G\*, omitiremos os resultados obtidos com a primeira base porque não conseguiram reproduzir as propriedades da mesma forma que 6-31G\*. Em princípio esperávamos, que talvez, não fosse necessários um número elevado de orbitais atômicos para obter bons resultados, mas isto não foi possível. Assim, conseqüentemente, com a metodologia proposta na seção 4.5, determinamos as estruturas para cada um dos métodos HF, MP2, DFT, AM1 e PM3 obtendo os comprimentos de ligação mostrados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Átomos	HF	MP2	DFT	AM1	PM3
C1-C2	1,545	1,547	1,577	1,517	1,531
C2-C3	1,480	1,470	1,473	1,472	1,482
C3-C4	1,328	1,355	1,356	1,344	1,340
C4-C5	1,475	1,461	1,459	1,450	1,452
C5-C6	1,328	1,355	1,356	1,344	1,340
C1-O1	1,188	1,233	1,224	1,233	1,214
C2-O2	1,188	1,233	1,224	1,233	1,214
C3-H1	1,074	1,087	1,092	1,102	1,097
C4-H2	1,075	1,088	1,093	1,102	1,096
C5-H3	1,075	1,088	1,093	1,102	1,096
C6-H4	1,074	1,087	1,092	1,102	1,097

Tabela 5.1: Comprimentos de ligação (em Å) para o monômero de benzoquinona.

Podemos observar que para a benzoquinona os comprimentos de ligação, em geral, variam muito pouco entre cada um dos métodos (na média 0,01Å). As principais diferenças ocorrem entre os comprimentos previstos pelos métodos HF e MP2 para as ligações C-O e o valor de C1-C2 calculado com AM1 e DFT, alcançando 0,05 Å e 0,06Å, respectivamente.

Para o catecol é preciso realizar uma análise mais detalhada. Na figura 5.1 pode-se observar que duas conformações são possíveis para este monômero. A priori nada nos garante qual destas duas (ou qualquer outra) corresponde àquela de menor energia. Com o objetivo de determinar quais eram as estruturas com menor calor de formação calculamos a superfície de energia potencial em função dos ângulos  $\alpha$  e  $\theta$ . Na figura 5.2 as apresentamos para cada um dos métodos estudados, junto com os contornos correspondentes.

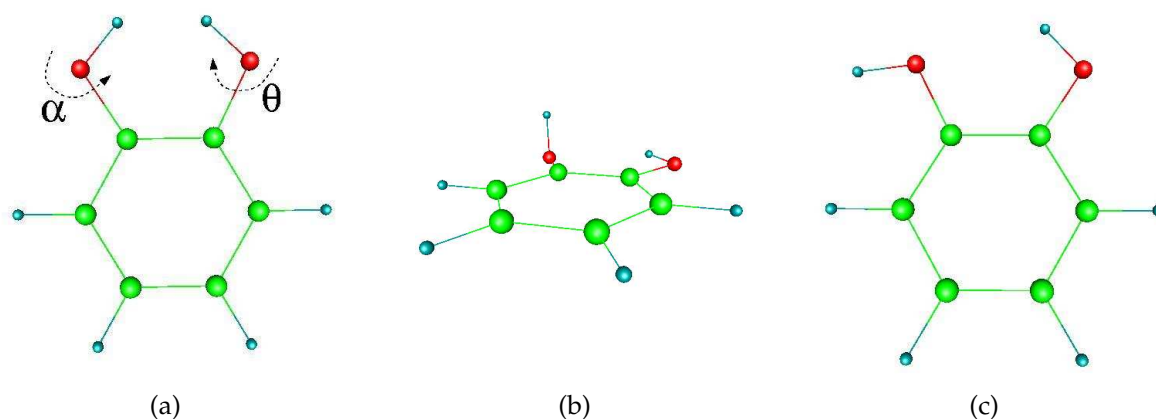
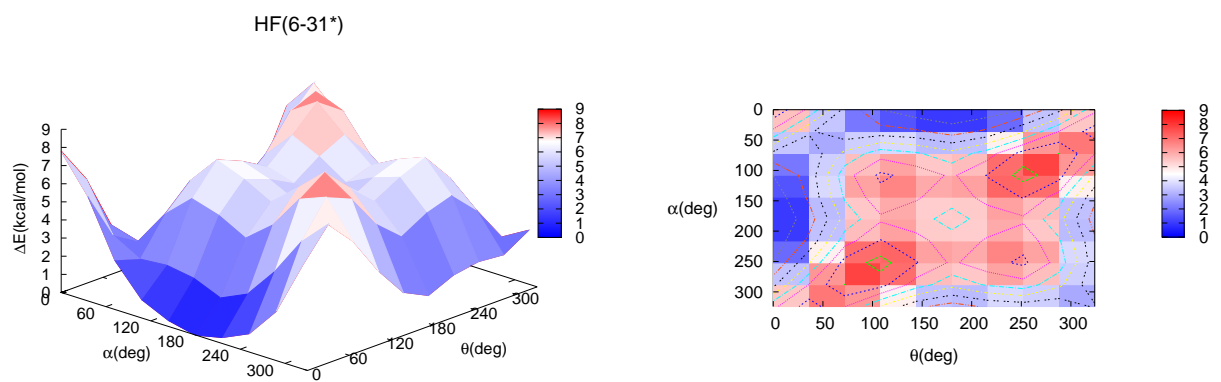


Figura 5.1: Três possíveis conformações para o monômero do catecol. Em a) mostra-se os ângulos diedrais a variar para realizar o mapeamento da energia. Neste caso  $\alpha = 0^\circ$  e  $\theta = 0^\circ$ . Em b)  $\alpha = 90^\circ$  e  $\theta = 0^\circ$ , onde  $\alpha$  está fora do plano de simetria. Em c)  $\alpha = 180^\circ$  e  $\theta = 0^\circ$ .

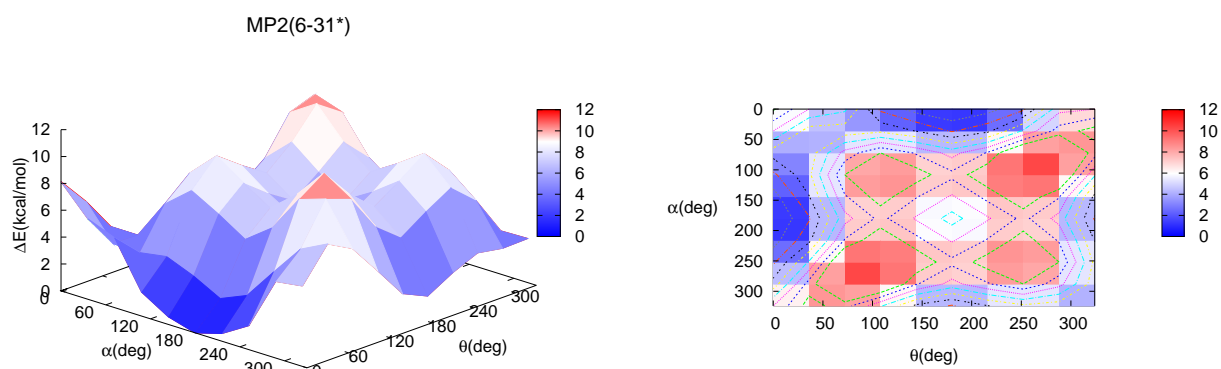
Todos os métodos reproduzem o comportamento desta superfície de igual maneira. Basicamente é uma superfície suave com mínimos globais situados em  $\alpha = 180^\circ, \theta = 0^\circ$  e em  $\alpha = 0^\circ, \theta = 180^\circ$  e com a presença de outro mínimo (local) em  $\alpha = 180^\circ, \theta = 180^\circ$ . A posição dos máximos é igualmente bem predita, em  $\alpha = 90^\circ, \theta = 90^\circ$ . Um estudo analítico [69] mostrou efetivamente que a localização dos mínimos ocorre como obtido nestas investigações preliminares. Também com relação aos resultados preditos pelos métodos *ab initio* a altura da barreira foi subestimada no caso dos métodos semiempíricos PM3 e AM1 que predizeram valores de 5,8kcal/mol e 7kcal/mol, respectivamente. Em contraste, para MP2 e DFT, esta diferença foi até os 11,1kcal/mol e 11,5kcal/mol, em cada caso.

A partir das superfícies de energia, determinamos a conformação de menor energia e realizamos uma otimização global (todas as variáveis livres). Os resultados dessa otimização aparecem na tabela 5.2. Para o catecol não ocorrem variações superiores a 0,01Å. Neste caso o comportamento da ligação C1-C2 que apresentou uma variação razoável na benzoquinona, aqui mostrou-se uniforme. Somente nas distâncias entre os OH observamos uma significativa variação à medida que se usa um método com maior precisão.

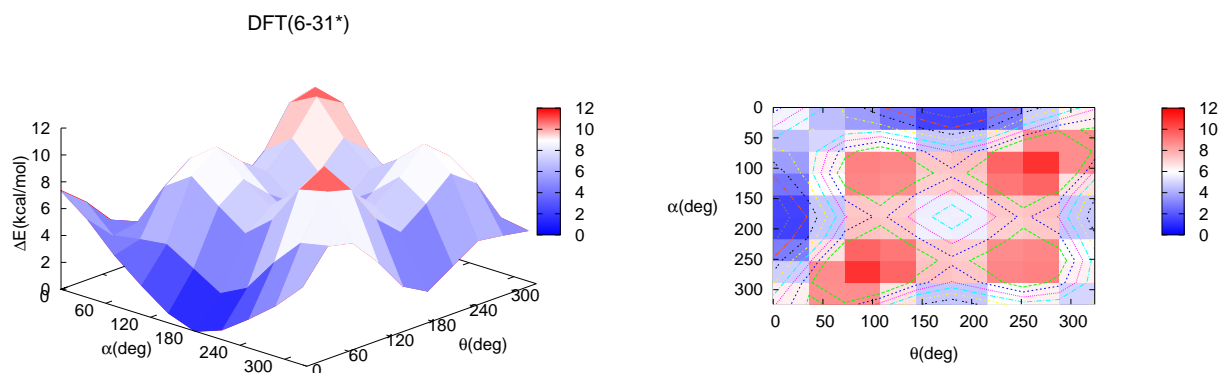
Das estruturas já determinadas foi possível calcular os momentos de dipolo, calor de formação e espectros de absorção para cada uma delas.



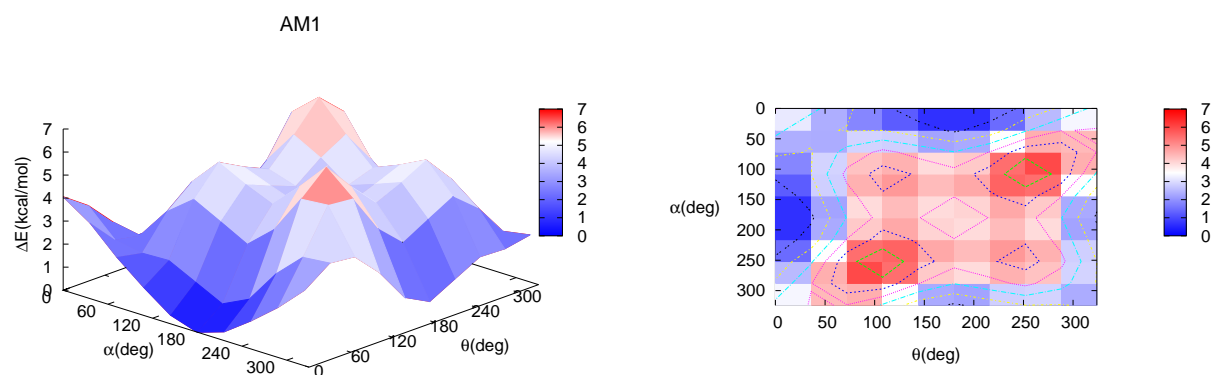
(a)



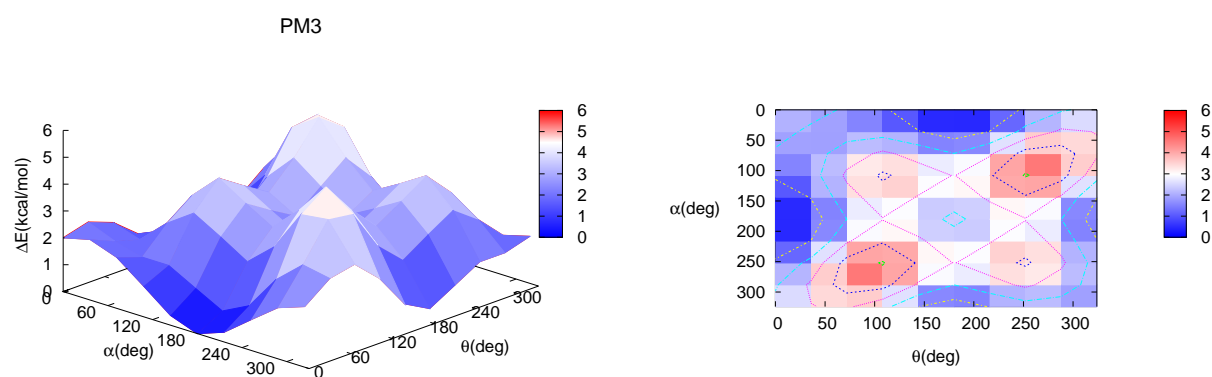
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.2: Superfícies de energia potencial (à esquerda) para as diferentes conformações resultantes da rotação dos ângulos  $\alpha$  e  $\theta$ . Estas superfícies foram calculadas para cada um dos métodos a) HF, b) MP2, c) DFT, d) AM1 e e) PM3. O mapa de contornos para cada superfície aparece à sua direita (onde as linhas tracejadas correspondem às equipotenciais).

Átomos	HF	MP2	DFT	AM1	PM3
C1-C2	1,393	1,403	1,409	1,412	1,413
C2-C3	1,378	1,391	1,394	1,397	1,398
C3-C4	1,390	1,399	1,401	1,394	1,390
C4-C5	1,381	1,395	1,397	1,394	1,391
C6-C1	1,379	1,392	1,395	1,401	1,400
C1-O1	1,350	1,368	1,371	1,374	1,368
C2-O2	1,363	1,383	1,386	1,381	1,375
O1-H1	0,950	0,977	0,980	0,970	0,948
O2-H2	0,947	0,973	0,975	0,967	0,949
C3-H3	1,077	1,089	1,095	1,099	1,096
C4-H4	1,074	1,086	1,091	1,100	1,095
C5-H5	1,075	1,087	1,092	1,100	1,095
C6-H6	1,074	1,086	1,091	1,099	1,096

Tabela 5.2: Comprimentos de ligação (em Å) para o monômero de catecol.

Mom. Dipolo	HF	MP2	DFT	AM1	PM3	Exp
benzoquinona	5,86	5,21	5,04	4,90	4,48	$4,8 \pm 0,1$
catecol	2,66	2,65	2,61	2,13	1,93	$2,5 \pm 0,4$

Tabela 5.3: Momentos de dipolo (em D) obtidos para os monômeros de catecol e benzoquinona.



Na tabela 5.3 mostramos os momentos de dipolo calculados para cada um dos monômeros. Resultados experimentais para a fase gasosa de cada um deles foram reportados na literatura [63], [70], com valores de 4,8D e 2,58D para a benzoquinona e catecol, respectivamente. Vemos como para a benzoquinona este valor corresponde muito bem com aquele obtido a partir dos métodos DFT e AM1 sem apresentar variações maiores do que 0,1D. Entretanto o método PM3 chega se desviar em cerca de 0,4D em relação ao valor experimental. De igual forma foi observado que para o catecol só os resultados obtidos a partir do DFT e AM1 apresentam uma semelhança considerável com aquele obtido nos experimentos [70]. A grande diferença entre o valor experimental do catecol deve-se principalmente ao fato dele ter uma tendência a formar pontes de hidrogênio facilmente.

Para os calores de formação os valores preditos pelos modelos semiempíricos AM1 e PM3 estão em boa concordância com o valor experimental no caso do catecol (desvios não superiores a  $\pm 1$  kcal/mol em cada caso). No caso da benzoquinona o valor obtido a partir do AM1 está mais próximo do experimental do que o valor obtido pelo PM3, sendo o desvio de 1,5 kcal/mol e 9 kcal/mol em cada caso.

	HF	MP2	DFT	AM1	PM3	Exp
$\Delta H_f^o$	-23,77	-26,23	-27,72	-22,73	-30,01	-20,98 $\pm$ 1

Tabela 5.4: Calor de formação (em kcal/mol) para a benzoquinona calculado para os distintos métodos.

	HF	MP2	DFT	AM1	PM3	Exp
$\Delta H_f^o$	-62,76	-68,45	-67,55	-66,42	-65,13	-65,68 $\pm$ 0,3

Tabela 5.5: Calor de formação (em kcal/mol) para o catecol calculado com os diferentes métodos.

A partir das geometrias otimizadas (tabelas 5.1 e 5.2) calculamos os espectros de absorção baseados no modelo ZINDO/S. Os espectros simulados estão apresentados na figura 5.3 para a benzoquinona. Nestes espectros na região do ultravioleta próximo encontramos o pico correspondente ao limiar de absorção nos valores de 401,7nm, 393,8nm e 387,9nm para

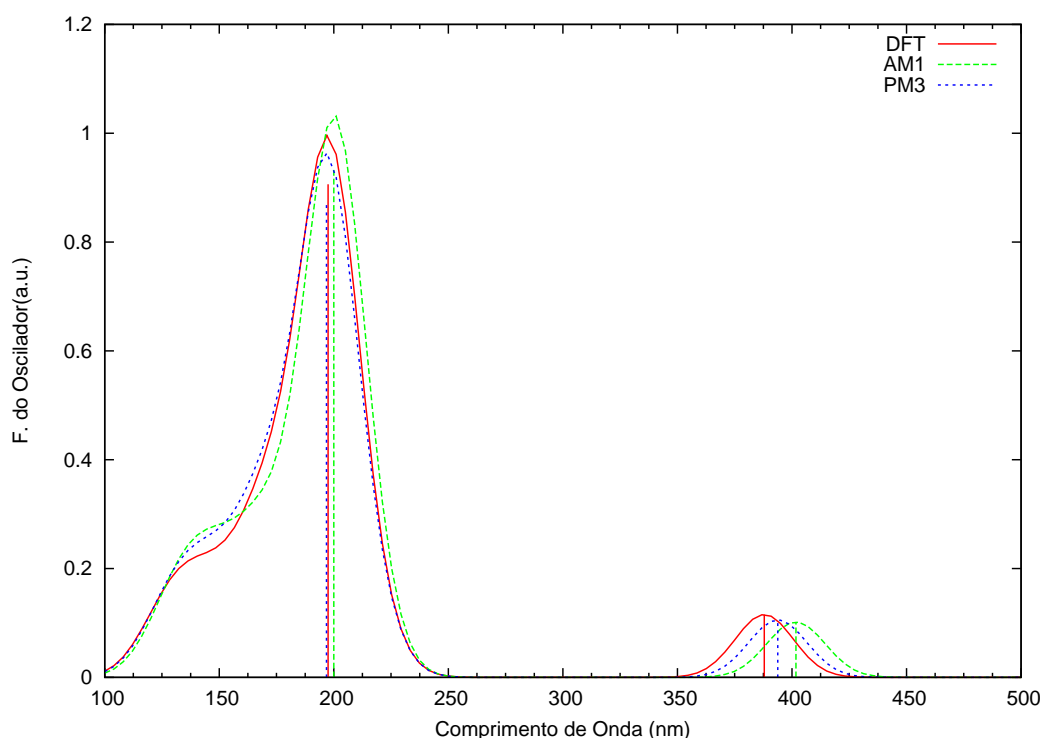


Figura 5.3: Espectros de absorção para as geometrias previstas pelos métodos AM1, PM3 e DFT do monômero neutro da benzoquinona, a partir do modelo ZINDO/S.

os métodos AM1, PM3 e DFT, respectivamente. O valor experimental como visto no capítulo anterior é de 382,3nm, tendo uma grande concordância com os valores apresentados anteriormente. No pior caso existe uma discrepância de 26,4nm entre o valor experimental e o método AM1, obtendo um máximo de acurácia de 5,9nm com o método DFT. Por outro lado, as posições do pico de maior absorção para cada um dos métodos resulta em 200nm, 196,8nm, 197,5nm (na ordem anterior). Para o catecol estas diferenças entre os valores calculados são ainda menores como pode ser percebido na figura 5.4, onde obtemos os valores de 280,8nm, 280,3nm, 281,8nm para o limiar de absorção e 210,7nm, 210,5nm, 211,1 nm para o pico com maior intensidade.

As estruturas e espectros de absorção obtidos pelos diferentes métodos estudados estão em bom acordo entre si. Porém, as outras propriedades como calor de formação e momento de dipolo foram mais sensíveis a cada um dos modelos. De maneira geral, a melhor concordância nos valores preditos com os experimentais foi obtida com o modelo AM1.

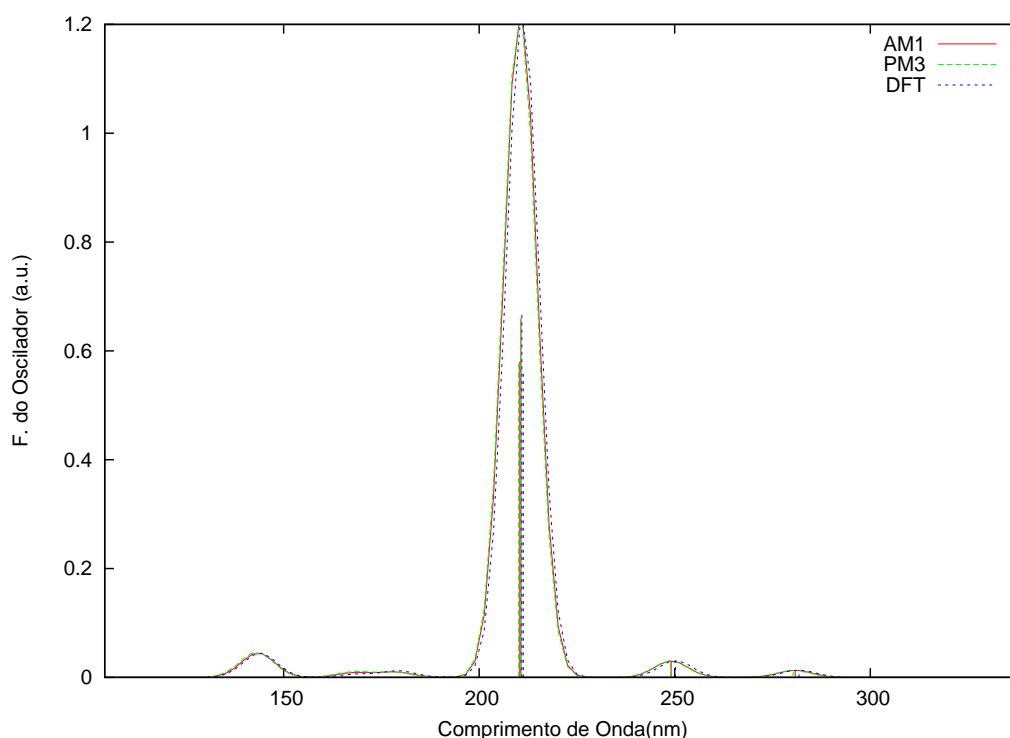


Figura 5.4: Espectros de absorção para as geometrias obtidas pelos métodos AM1, PM3 e DFT para o monômero neutro do catecol, usando o modelo ZINDO/S.

Desta forma, o estudo subsequente dos monômeros e dímeros será feito com base no modelo AM1.

## 5.2 Monômeros

Como foi determinado na seção anterior, a partir de agora todos os resultados e os cálculos que serão apresentados são para o método semiempírico AM1, a não ser que se especifique o contrário.

### 5.2.1 Benzoquinona

As geometrias obtidas para o monômero da benzoquinona aparecem na tabela 5.6, tanto no caso neutro como com adição de um e dois elétrons. Para as estruturas com remoção de

elétrons, ou seja, aquelas carregadas positivamente, não foi possível obter uma configuração estável. Mais adiante voltaremos sobre este assunto. Os valores para os momentos de dipolo e calores de formação são apresentados na tabela 5.7.

Átomos	Carga		
	0	−1	−2
C1-C2	1,517	1,497	1,500
C2-C3	1,472	1,439	1,411
C3-C4	1,344	1,376	1,411
C4-C5	1,450	1,407	1,372
C5-C6	1,344	1,376	1,411
C1-O1	1,233	1,260	1,283
C2-O2	1,233	1,260	1,283
C3-H1	1,102	1,098	1,096
C4-H2	1,102	1,099	1,101
C5-H3	1,102	1,099	1,101
C6-H4	1,102	1,098	1,097
C1-C2-C3	116,870	117,217	117,306
C2-C3-C4	121,796	122,056	122,420
C3-C4-C5	121,334	120,727	120,274
C4-C5-C6	121,334	120,731	120,274
C2-C1-O1	120,882	121,124	121,179
C1-C2-O2	120,878	121,124	121,177
C2-C3-H1	115,788	117,159	118,612
C3-C4-H2	121,419	120,137	119,014
C4-C5-H3	117,242	119,143	120,712
C5-C6-H4	122,416	120,778	118,967

Tabela 5.6: Principais comprimentos de ligação(Å) e ângulos (°) para o monômero neutro, e com cargas −1 e −2 da benzoquinona. Não apresentamos os ângulos diedrais por ser uma estrutura planar.

Carga	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	M. de dipolo(D)	Potencial de Ionização(eV)
0	−22,73	4,88	10,28
−1	−73,12	4,25	2,73
−2	6,62	4,22	−2,91

Tabela 5.7: Calor de formação, momento de dipolo e potencial de ionização para as diferentes formas iônicas da benzoquinona, assim como também a forma neutra.

Nas estruturas neutras e aquelas com carga −1, −2, basicamente a estrutura planar do anel formado pelos seis carbonos é mantida (como acontece para a molécula de benzeno), da mesma forma que a simetria hexagonal, sendo verificada com uma média próxima a 120°

Átomos	Carga		
	0	-1	-2
C1	0,203	0,167	0,192
C2	0,203	0,167	0,192
C3	-0,202	-0,280	-0,440
C4	-0,088	-0,170	-0,200
C5	-0,088	-0,169	-0,200
C6	-0,202	-0,280	-0,440
O1	-0,217	-0,399	-0,612
O2	-0,217	-0,399	-0,612
H1	0,159	0,100	0,044
H2	0,145	0,082	0,017
H3	0,145	0,082	0,017
H4	0,159	0,100	0,044

Tabela 5.8: Distribuição de cargas nos átomos da molécula de benzoquinona sem carga e com cargas -1 e -2.

para cada 3 átomos de carbonos consecutivos. Os comprimentos de ligação são principalmente de ligações duplas, como por exemplo C3-C4 de 1,34Å, ou simples, como para C2-C3 com 1,47Å, sendo estas características de alquenos e alcanos, respectivamente.

As distribuições de carga obtidas para o monômero neutro e seus íons são apresentados na tabela 5.8. Na benzoquinona no estado neutro todos os hidrogênios estão carregados positivamente e os oxigênios negativamente. Os carbonos sendo susceptíveis à presença dos oxigênios (átomos mais eletronegativos), aparecem carregados positivamente quando perto destes ou negativos, quando se encontrarem afastados. Para os íons com cargas -1, -2, o excesso de carga parece ser uniforme sobre toda a molécula, com exceção dos C1 e C2, que apresentam poucas variações. A tabela 5.7 mostra como a redistribuição de carga na molécula leva a uma maior estabilização da estrutura no caso do ânion. Essa estabilização é de cerca de 50kcal/mol para quando o monômero possui um elétron a mais, não acontecendo o mesmo estando com carga -2 onde o  $\Delta H_f^0$  sendo baixo, com 6,6kcal/mol, é superior ao monômero neutro em 28kcal/mol. Por último, as mudanças no momento de dipolo são pequenas devidas em parte ao cancelamento dos efeitos de distribuição de carga e rearranjo dos comprimentos de ligação. Deste modo, os momentos de dipolo obtidos foram muito parecidos(diferenças de 0,6D ) tanto para o monômero neutro e os íons.

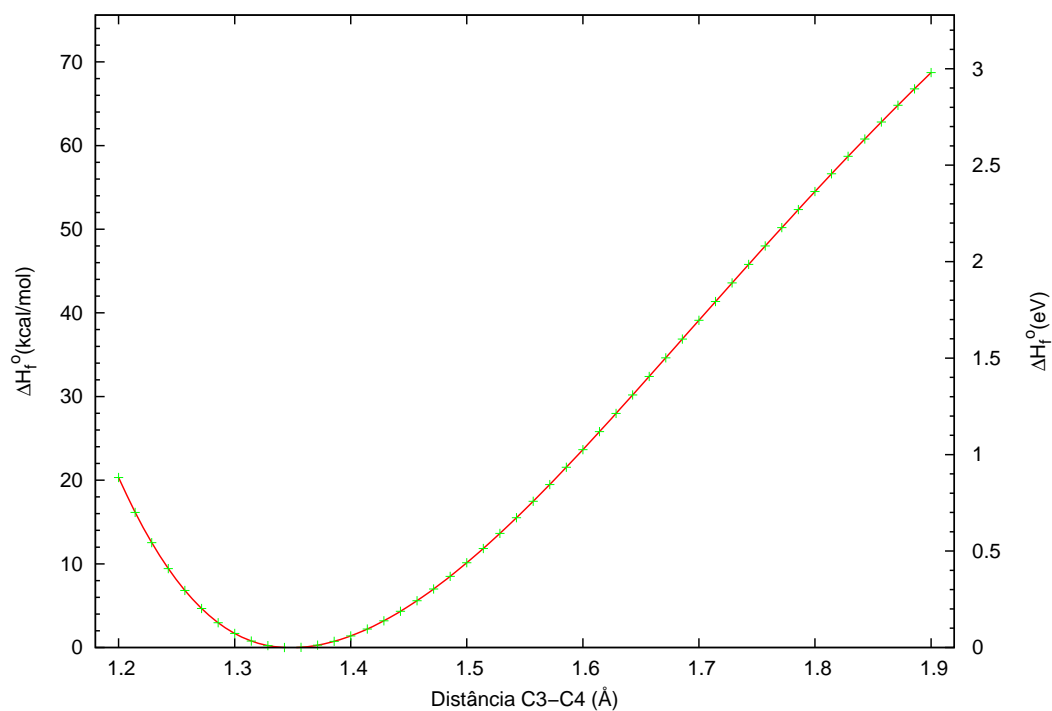


Figura 5.5: Variação da energia eletrônica como função do comprimento de ligação C3-C4.

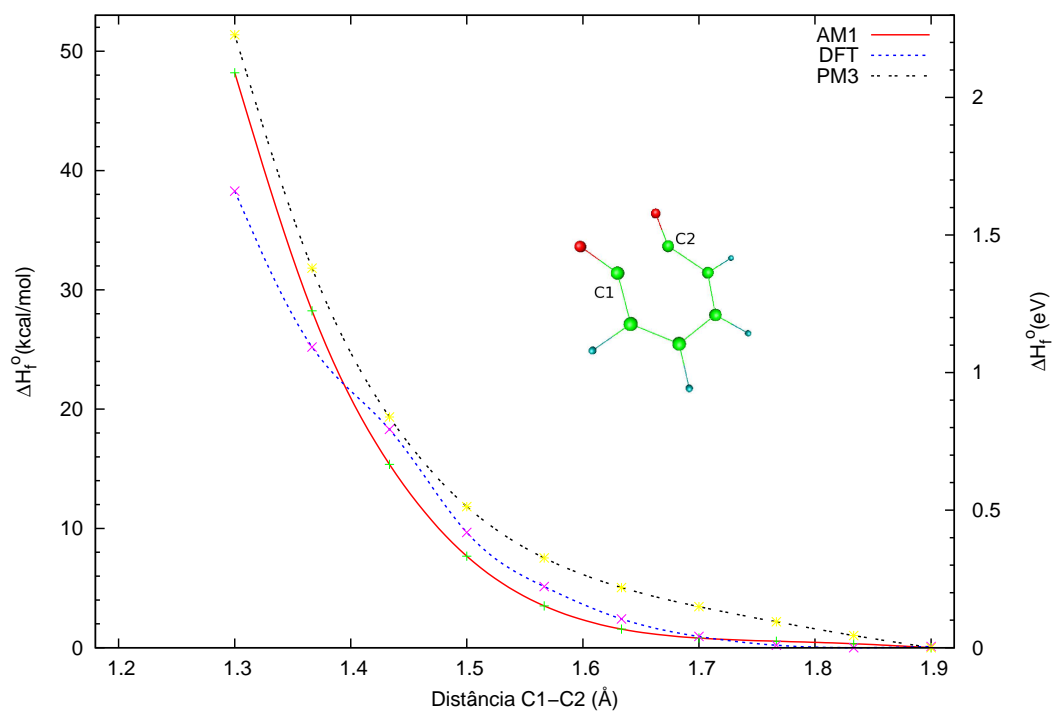


Figura 5.6: Mudança na energia eletrônica como função do comprimento de ligação C1-C2, calculada pelos modelos DFT, AM1 e PM3.

No caso em que retiramos um elétron da benzoquinona não foi possível encontrar uma configuração geométrica que fosse estável. Para confirmar isto realizamos uma análise detalhada da energia da molécula como função de cada um dos comprimentos de ligação quando temos o monômero com carga +1. Isto foi possível dado que a benzoquinona é particularmente uma molécula pequena e com poucos graus de liberdade. Assim, o comportamento da maioria das ligações encontra-se refletido na figura 5.5, onde se mostra como muda a energia total com a variação do comprimento entre C3 e C4. Aqui, como esperado, existe um mínimo que corresponde à posição de equilíbrio para a distância entre estes dois átomos. Somente para a ligação formada por C1-C2 foi obtido um comportamento diferente, o qual está apresentado na figura 5.6. Este último foi calculado por 2 modelos diferentes do AM1, para descartar uma possível falha na escolha do modelo. Tanto o resultado obtido a partir do método PM3 como do DFT estão em acordo com o AM1. Nessa mesma figura é possível observar como a energia relativa diminui conforme aumenta a distância (entre C1 e C2), sem aparecer nenhum mínimo, mesmo para comprimentos da ordem de 1,9Å. Este mesmo comportamento foi também verificado para o monômero com carga +2. Junto com esta instabilidade também observou-se que os oxigênios ficaram sem carga significativa, a carga nos hidrogênios aumentou, e somente os átomos C1 e C2 ficaram com carga significativa e de mesmo sinal, no anel de carbonos, sendo desta maneira a repulsão entre os C1 e C2 a responsável pela instabilidade.

### 5.2.2 Catecol

De forma similar à benzoquinona, analisamos também a molécula de catecol. Em geral o comportamento dos comprimentos de ligação para os carbonos do anel de benzeno no catecol está na média perto de 1,39Å, muito próximo do valor 1,40Å ao qual se tem a ressonância no benzeno, fazendo pensar o catecol como uma estrutura estável. O mesmo é verificado para as estruturas iônicas, com a geometria hexagonal preservada (ângulos entre quaisquer

Átomos	Carga				
	0	-1	1	-2	2
C1-C2	1,412	1,413	1,458	1,470	1,530
C2-C3	1,397	1,425	1,408	1,360	1,408
C3-C4	1,394	1,386	1,385	1,430	1,378
C4-C5	1,394	1,396	1,431	1,410	1,467
C6-C1	1,401	1,384	1,432	1,470	1,447
C1-O1	1,374	1,390	1,327	1,390	1,292
C2-O2	1,381	1,386	1,345	1,410	1,309
O1-H1	0,970	0,967	0,984	0,990	1,003
O2-H2	0,967	0,969	0,979	0,970	1,000
C3-H3	1,099	1,093	1,104	1,100	1,114
C4-H4	1,100	1,101	1,106	1,090	1,118
C5-H5	1,100	1,094	1,107	1,110	1,118
C6-H6	1,099	1,093	1,106	1,100	1,117
C1-C2-C3	120,356	119,403	119,880	125,750	119,227
C2-C3-C4	119,393	118,669	119,456	119,760	120,302
C3-C4-C5	120,394	121,801	120,929	117,350	121,041
C4-C5-C6	120,717	119,964	121,296	123,040	121,639
C1-O1-H1	107,976	106,169	111,715	111,040	116,378
C2-O2-H2	107,730	105,241	110,644	103,730	114,910
C2-C1-O1	122,857	120,261	123,147	113,910	123,554
C1-C2-O2	116,148	119,217	114,317	116,100	112,544
C2-C3-H3	120,049	119,171	119,708	121,320	119,438
C3-C4-H4	119,568	119,194	120,184	120,670	120,794
C4-C5-H5	119,885	120,894	118,503	117,320	117,711
C5-C6-H6	121,330	120,433	122,467	120,470	122,465
C2-C1-O1-H1( $\theta$ )	-0,048	5,459	-0,034	68,740	0,000
C1-C2-O2-H2( $\alpha$ )	179,815	101,404	180,000	-3,440	-179,980

Tabela 5.9: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ( $^{\circ}$ ) para o monômero de catecol com cargas 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ . Os ângulos diedrais  $\alpha$  e  $\theta$  são descritos conforme a figura 5.1. Aqui foi omitido tais ângulos pois o anel de benzeno é planar.



C-C-C de  $120^\circ$ ). Na tabela 5.9 são apresentados os ângulos e comprimentos de ligação tanto para o monômero neutro como para as suas formas iônicas  $\pm 1, \pm 2$ . Entre os monômeros com cargas  $-1$  e  $-2$  vale a pena notar que existe uma mudança geométrica significativa que consiste na existência de um deslocamento dos átomos de hidrogênio H1 e H2 (ligados aos átomos de oxigênio) para fora do plano de simetria. Esse comportamento aparece refletido no mapa de contornos da figura 5.7 para o ânion do catecol, que comparado com aquele apresentado na figura 5.2(d) mostra um deslocamento da região do mínimo de  $\theta \approx 180^\circ$  no monômero neutro para  $\theta \approx 100^\circ$  neste caso.

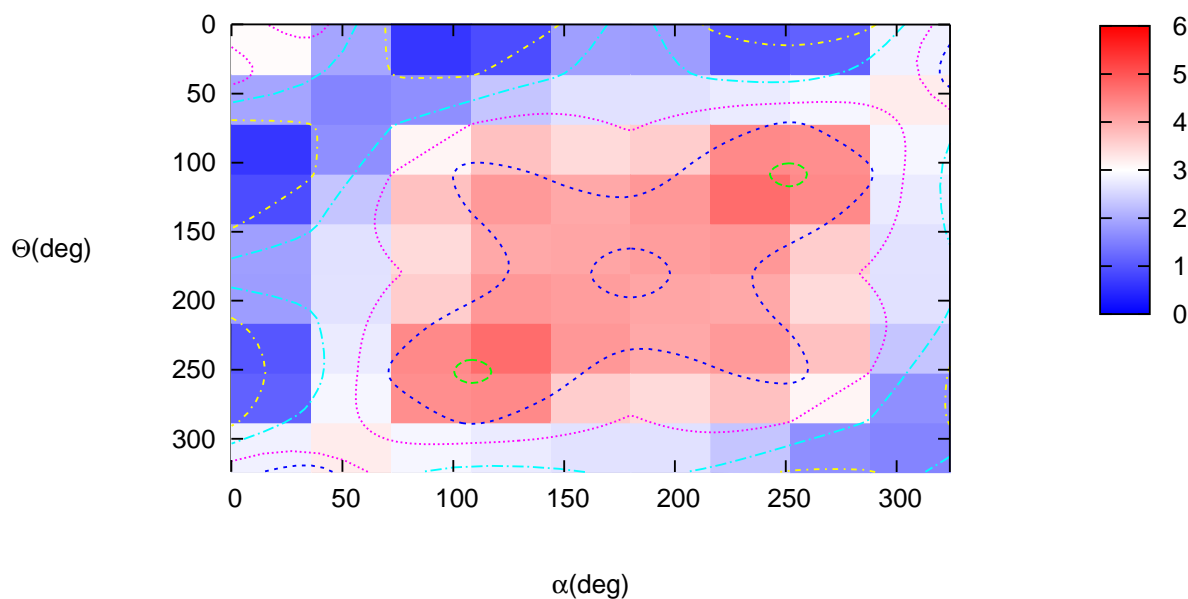


Figura 5.7: Mapa de contornos do calor de formação para o ânion do catecol como função dos ângulos diedrais  $\alpha$  e  $\theta$ . O zero corresponde à posição de menor energia.

O calor de formação para o catecol (e seus íons) são apresentados na tabela 5.10, junto com os momentos de dipolo e o potencial de ionização. Como no caso da benzoquinona, somente para a molécula de catecol carregada negativamente se obteve uma estrutura favorável sobre a estrutura neutra. O ânion do catecol possui uma energia de 8kcal/mol mais

Carga	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	M. de dipolo(D)	Potencial de Ionização(eV)
0	-66,42	2,13	8,89
-1	-74,39	1,98	0,96
-2	58,76	2,22	-4,68
+1	122,88	1,87	14,75
+2	444,99	2,33	20,27

Tabela 5.10: Calor de formação, momento de dipolo e potencial de ionização para o monômero neutro e os íons do Catecol.

baixa que o monômero neutro, sendo que para a benzoquinona essa diferença era 6 vezes maior. Para o catecol com carga -2 o calor de formação calculado foi muito elevado, da ordem de 60kcal/mol o que faz duvidar da sua estabilidade, de igual forma que para os monômeros com carga 1,2 com energias ainda maiores.

Monômero	C. de Onda(nm)	F. do Osc.	Coeficientes C.I.
Benzoquinona	402,1	0,102	0,98 H $\rightarrow$ L>
Catecol	280,8	0,013	0,79 H $\rightarrow$ L> + 0,58 H-1 $\rightarrow$ L+1>

Tabela 5.11: Comprimento de onda, força do oscilador e maiores coeficientes da expansão C.I. para o limiar de absorção.

Monômero	C. de Onda(nm)	F. do Osc.	Coeficientes C.I.
Benzoquinona	200,0	0,933	0,84 H-3 $\rightarrow$ L> + 0,45 H $\rightarrow$ L+1>
Catecol	210,7	0,660	0,75 H-1 $\rightarrow$ L+1> + 0,55 H $\rightarrow$ L>

Tabela 5.12: Comprimento de onda, força do oscilador e maiores coeficientes da expansão C.I. para o pico de maior absorção.

As energias de ionização para esta molécula (tabela 5.10) possuem uma particularidade, em especial o potencial de ionização (energia para retirar um elétron) do ânion tem um valor de 0,96eV, sendo esta uma energia notavelmente baixa. Como o processo de polimerização destas moléculas envolvem transferência de carga, é possível pensar em diversos mecanismos para conduzir ou controlar as etapas iniciais da melanogênese. O controle ótico da dinâmica de reações oferece uma ferramenta para isto [71], embora esta energia seja maior para a benzoquinona, é também o suficientemente baixa para se encontrar ainda na região

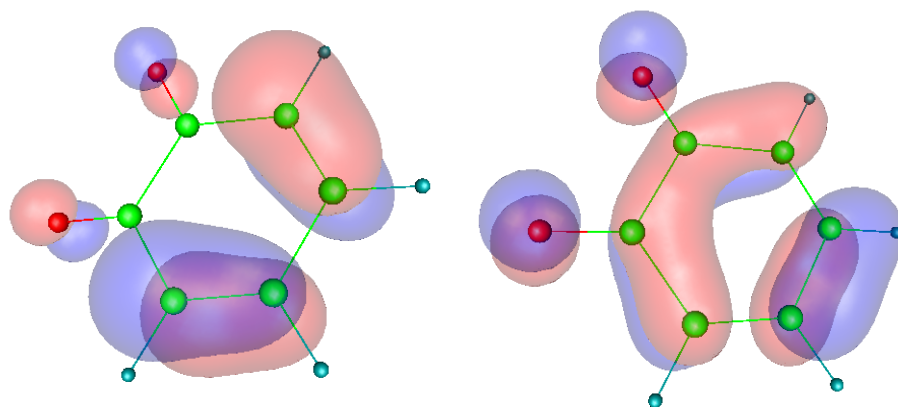
visível do espectro.

### Espectros de Absorção

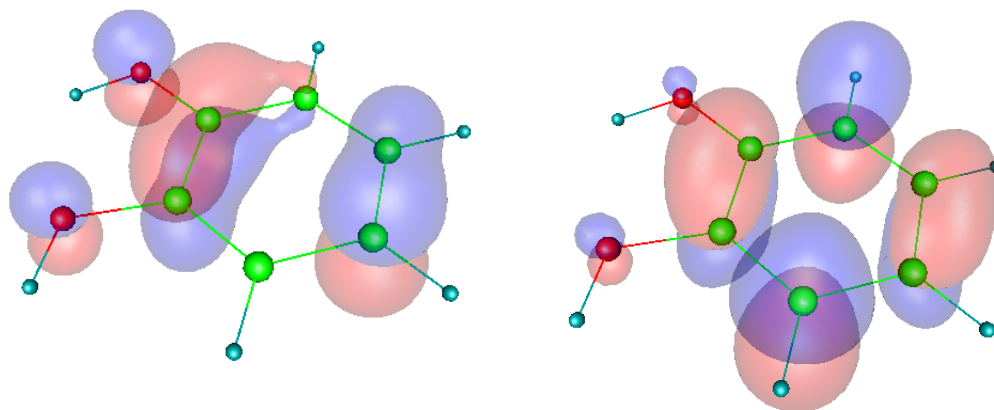
As transições ópticas para as estruturas neutras tanto de benzoquinona e catecol foram calculadas a partir do método ZINDO/S com base nas geometrias obtidas do modelo AM1. Como já tinha sido notado por Mason [33] existe uma diferença significativa entre as principais absorções destes dois monômeros, destacando a presença de uma transição no visível para a benzoquinona e ausência da mesma no catecol, facilitando a identificação entre eles. O limiar de absorção para benzoquinona ocorre em um comprimento de onda por volta de 400nm e para o catecol de 280nm, ambas transições sendo basicamente compostas por uma excitação de um elétron a partir do último orbital molecular ocupado (HOMO) para o mais próximo orbital vazio (LUMO).

A conformação basicamente planar para os monômeros permite afirmar uma origem  $\pi \rightarrow \pi^*$  para esta transição, o qual é notado na figura 5.8. O caráter de cada um dos orbitais HOMO apresenta semelhanças nos anéis de cada monômero, com uma delocalização parcial sobre quatro dos carbonos, embora estejam posicionados diferentemente. No entanto o LUMO em cada monômero é completamente diferente, explicando em parte os distintos valores de energias associados com a transição  $|H \rightarrow L\rangle$ . O LUMO da benzoquinona possui ainda uma delocalização sobre o anel de benzeno, mas agora sobre todos os carbonos. Em particular existem duas zonas de carbonos adjacentes onde o LUMO se encontra distribuído, entre os C1-C2-C3-C6 e os C4-C5. Isto indica que ainda se mantém em parte o caráter ligante existente no HOMO. No catecol o LUMO é completamente diferente. Embora também se encontre distribuído nos seis carbonos, encontra-se não em duas, mas em quatro zonas distintas, apresentado assim altamente antiligante. Sendo então o LUMO mais afastado energeticamente do HOMO, esperasse uma transição  $|H \rightarrow L\rangle$  mais energética.

Voltando às transições ópticas, o pico com maior intensidade encontra-se na região do ultravioleta distante, possuindo uma absorção relativamente maior que sua contraparte no



(a) Benzoquinona



(b) Catecol

Figura 5.8: Representação espacial para os orbitais HOMO (à esquerda) e LUMO (à direita) de a) benzoquinona e b) catecol.

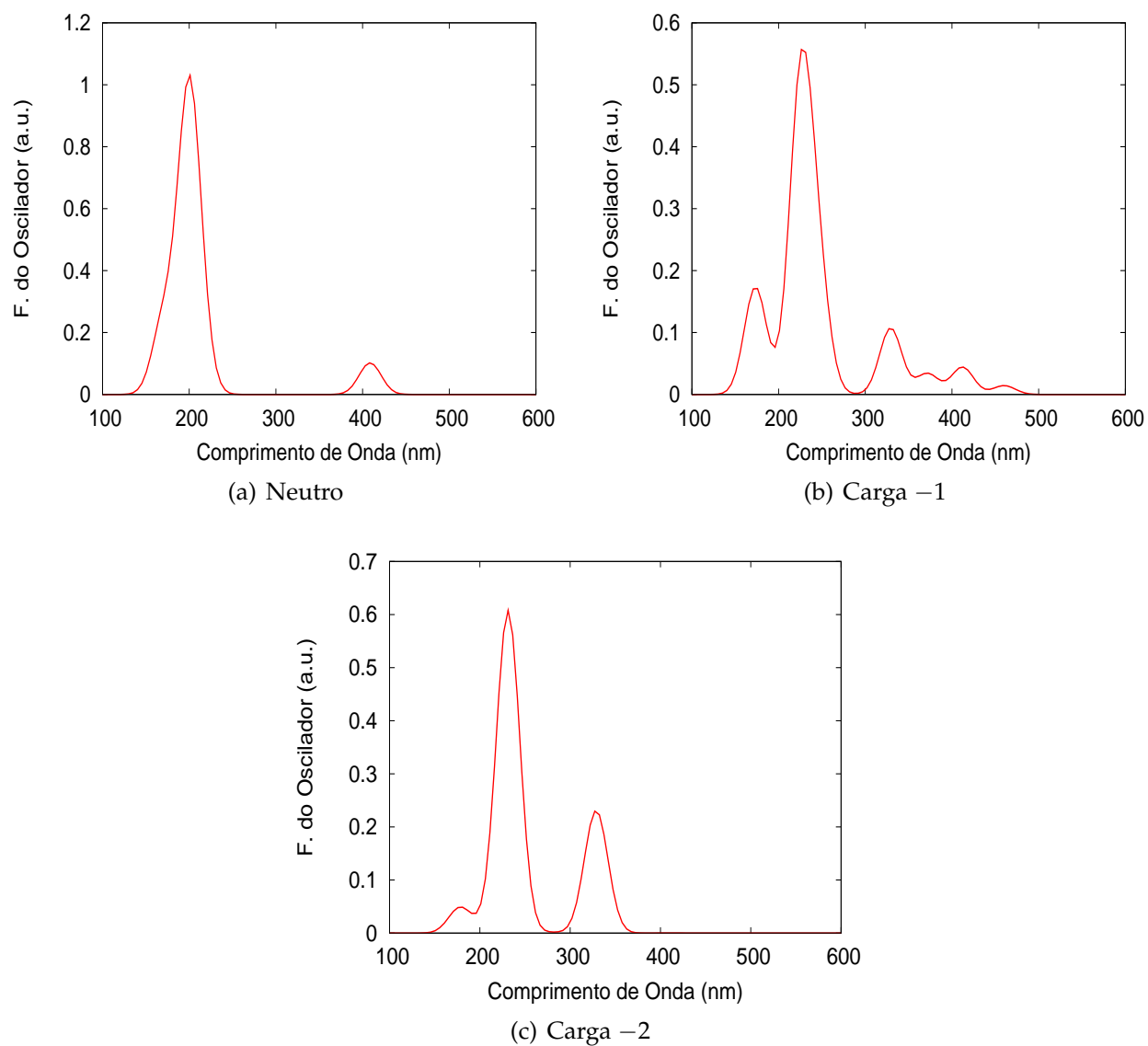


Figura 5.9: Espectros de absorção obtidos pelo modelo ZINDO/S para as geometrias otimizadas dos monômeros de benzoquinona com cargas a) 0, b) -1 e c) -2.

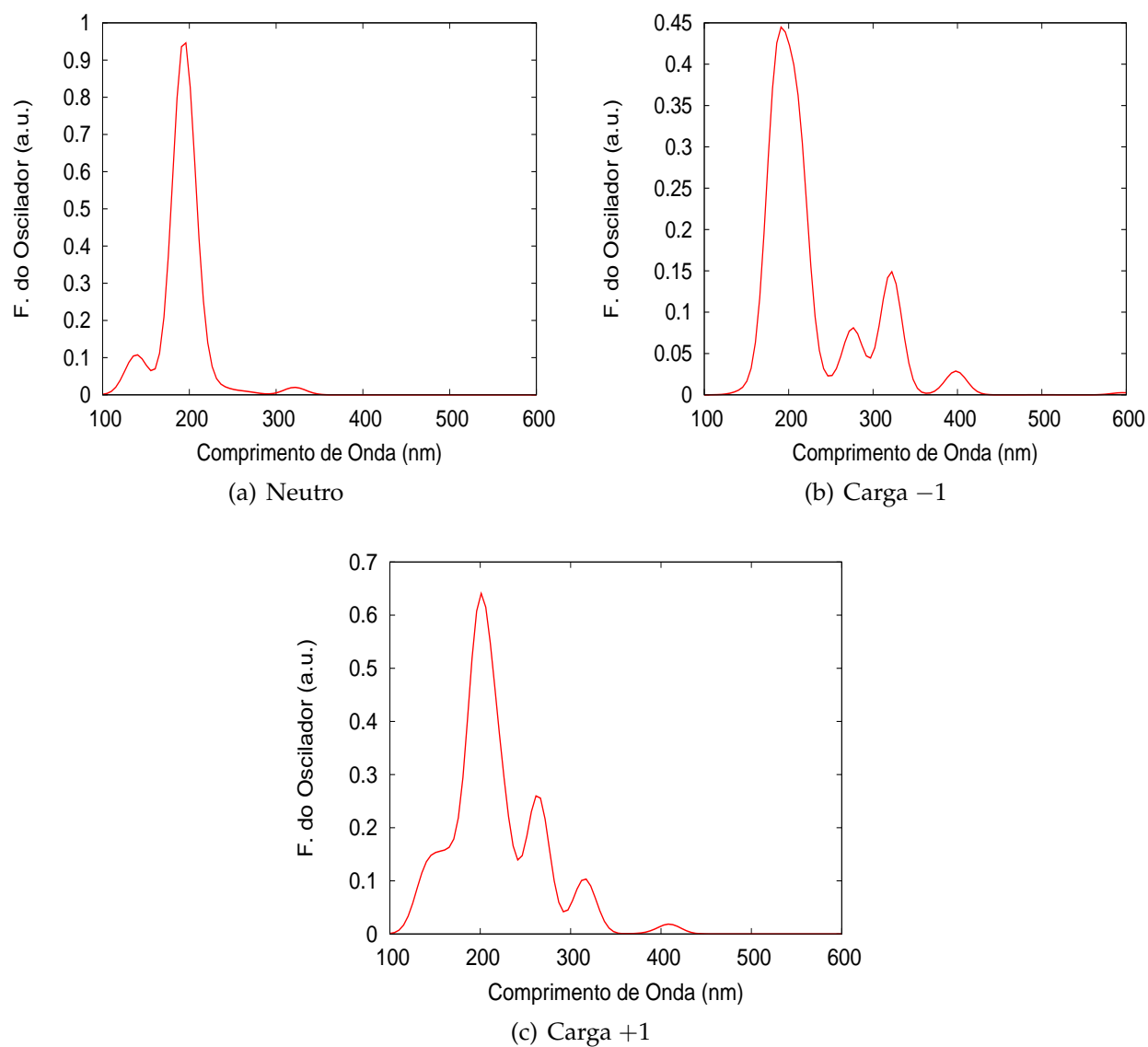


Figura 5.10: Espectros de absorção preditos pelo modelo ZINDO/S para as geometrias otimizadas dos monômeros de catecol com cargas a) 0, b) -1 e c) +1.

ultravioleta próximo. Não foi observada similitude na origem desta transição para os dois monômeros.

Os espectros de absorção para os monômeros da benzoquinona e catecol (com os seus principais íons) estão apresentados nas figuras 5.9 e 5.10, simulados conforme o procedimento discutido no final da seção 4.5.

Em geral, para os dois monômeros a presença de carga faz com que exista um deslocamento para o vermelho na absorção. É interessante observar que o ânion e o cátion do catecol apresentam uma transição forte perto de 400nm, como ocorria no caso do monômero neutro da benzoquinona. Isto sugere uma análise cuidadosa na hora de caracterizar os processos de melanogênese, talvez usando medidas complementares de ressonância paramagnética, para discernir se nas diferentes fases da melanogênese se tem benzoquinona ou algum íon do catecol.

## 5.3 Dímeros

Os dímeros aqui considerados podem ser compostos tanto de duas unidades monoméricas idênticas ou diferentes. Isto devido ao fato que não existe razão para pensar que o substrato e o produto da oxidação do catecol não interajam [1], pelo contrário, existe evidência desta interação [72], [3], [73]. Também é importante notar que os dímeros estudados são resultado da perda de um átomo de hidrogênio em cada monômero, resultando na formação do dímero e uma molécula de  $H_2$ . Desta forma havendo um grande número de dímeros observados experimentalmente [7] podemos destacar dois tipos de ligações entre os monômeros que os constituem. Estas ligações são tipo C-C e C-O-C como apareceram na figura 2.3 I, II e III respectivamente.

Antes de entrar na discussão para os dímeros será feito um esclarecimento sobre a sua notação, fazendo distinção em dois tipos de ligações como mostrado a seguir:

- *Tipo C-C*, para nomear estes dímeros usaremos a seguinte notação Ax-By onde A e B

são indistintamente oB ou P, fazendo referência aos monômeros de benzoquinona e catecol. Aqui usaremos a P para o catecol (também chamado pirocatecol) para evitar confusões com os átomos de carbono. Os valores para x e y serão 1,2 dependendo da posição do sítio de dimerização em relação ao mais próximo dos átomos de carbono ligados a um oxigênio. As posições 3,4 são redundantes por simetria.

- *Tipo C-O-C*, para este tipo de estrutura ligações C-O-C sozinhas não foram encontradas na literatura, aparecendo sempre em pares, fazendo com que precise só um valor de x ou y para definir a estrutura. A notação (A-B)x será a utilizada, de novo sendo A e B quaisquer dos oB ou P e  $x=1,2$ .

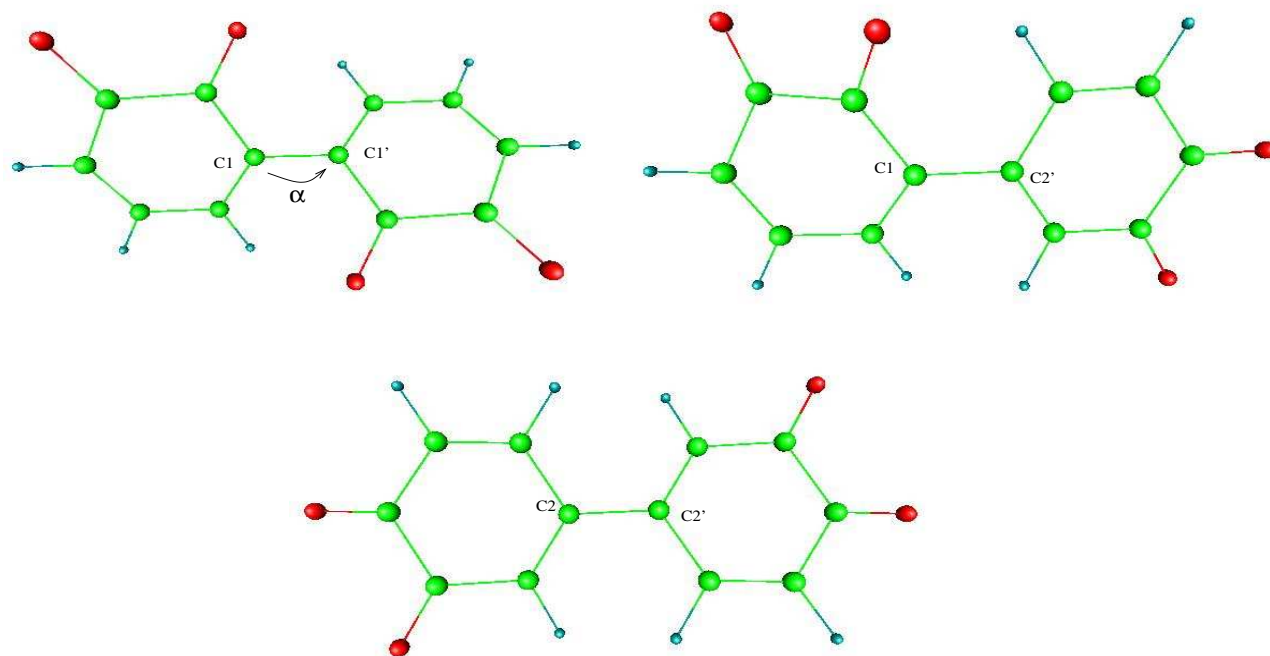


Figura 5.11: Grupo oBx-oBy de dímeros formados a partir de dois monômeros de benzoquinona.

Os dímeros considerados neste trabalho e nomeados acima estão apresentados nas figuras 5.11 a 5.14 e são classificados em quatro grupos.



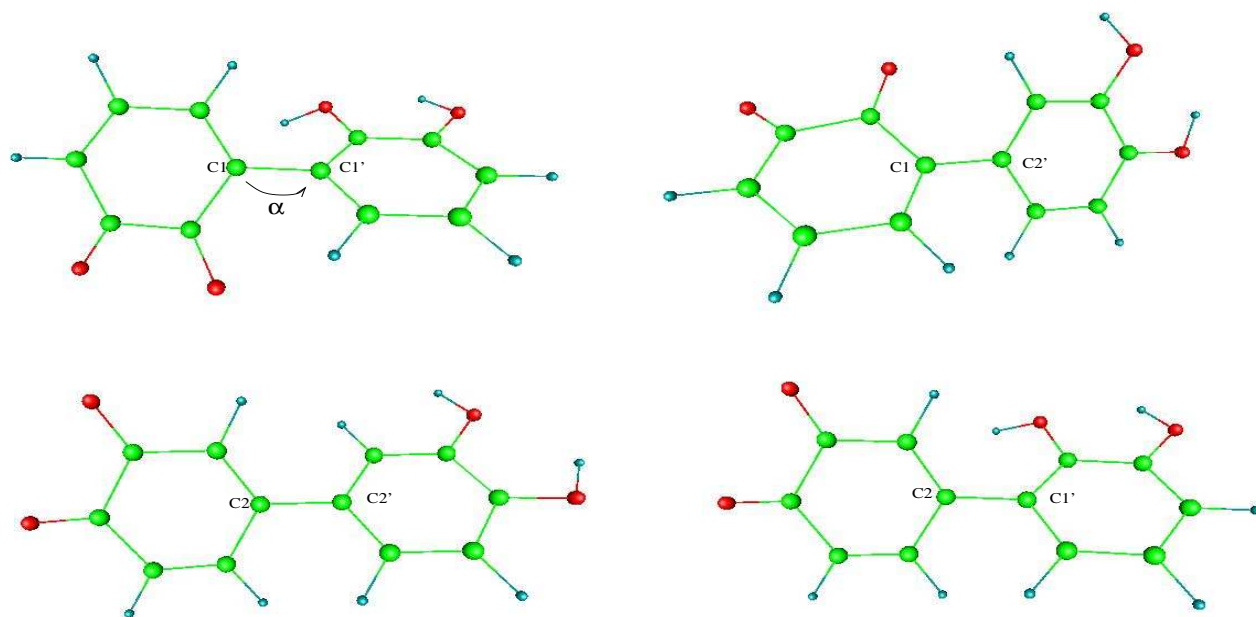


Figura 5.12: Grupo oBx-Py de dímeros formados a partir de um monômero da benzoquinona e outro de catecol.

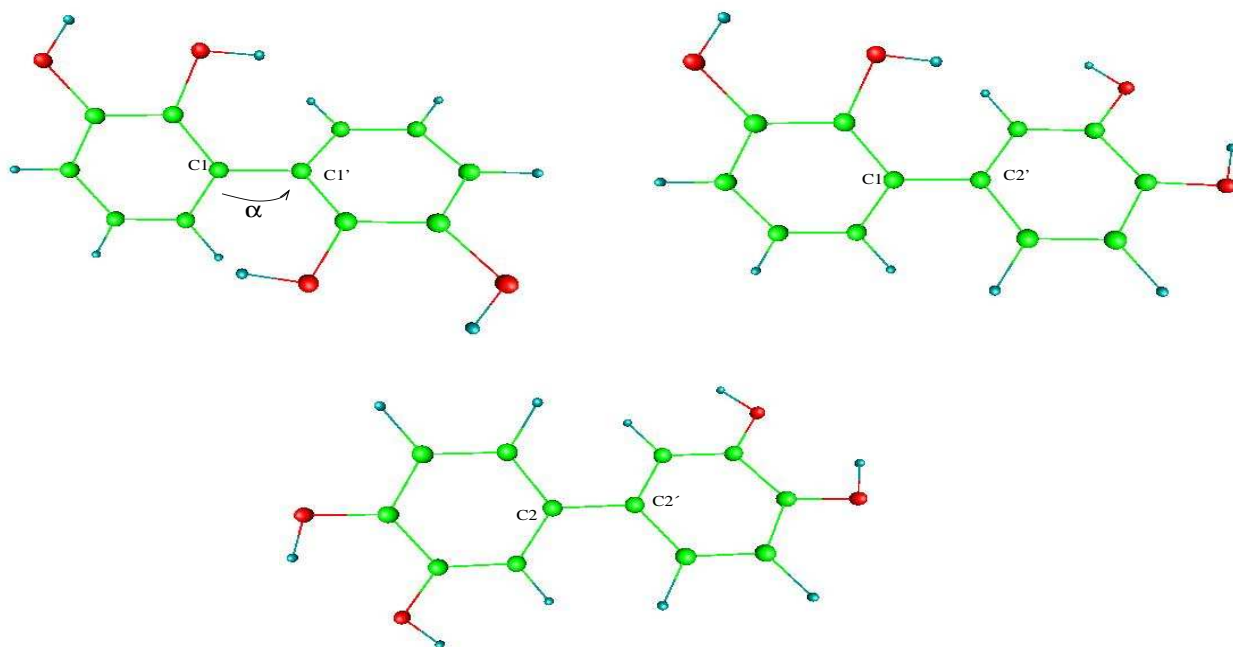


Figura 5.13: Grupo Px-Py de dímeros formados a partir de pares de catecol.

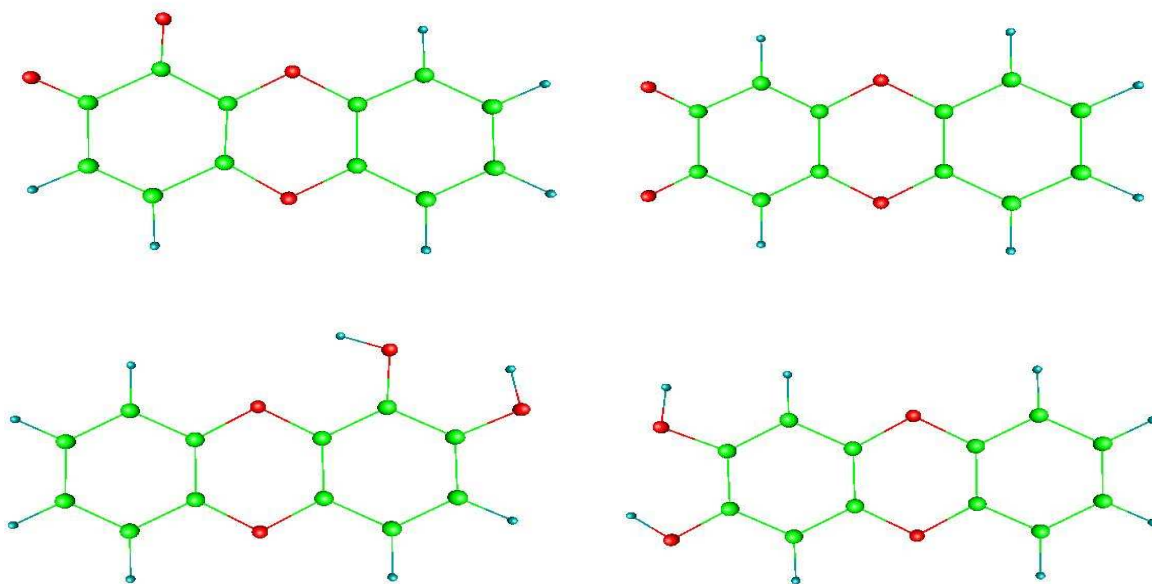


Figura 5.14: Grupo de dímeros formados por ligações C-O-C

### 5.3.1 oBx-oBy

Este primeiro grupo de dímeros é formado a partir da dimerização de dois monômeros de benzoquinona por uma ligação C-C. Estas moléculas possuem um grau de liberdade rotacional associado com o ângulo diedral  $\alpha$  entre os dois planos dos anéis de benzeno de cada monômero. Não sendo possível determinar com antecedência o valor do ângulo para o qual se formará o dímero é preciso realizar um mapeamento da energia eletrônica como função deste ângulo.

As barreiras de rotação assim calculadas para os dímeros que pertencem a este grupo estão apresentadas na figura 5.15.

O primeiro fato a observar do comportamento deste grupo de moléculas é que a conformação delas não resulta numa estrutura planar. Nenhuma possui algum mínimo perto de  $0^\circ$  ou  $180^\circ$ , pelo contrário nestes ângulos existe um incremento do calor de formação entre 2 e 7 kcal/mol. No caso específico do dímero oB1-oB1 obtém-se uma barreira profunda, possuindo dois mínimos, em contraste com os outros dois. Para as estruturas oB1-oB2 e oB2-

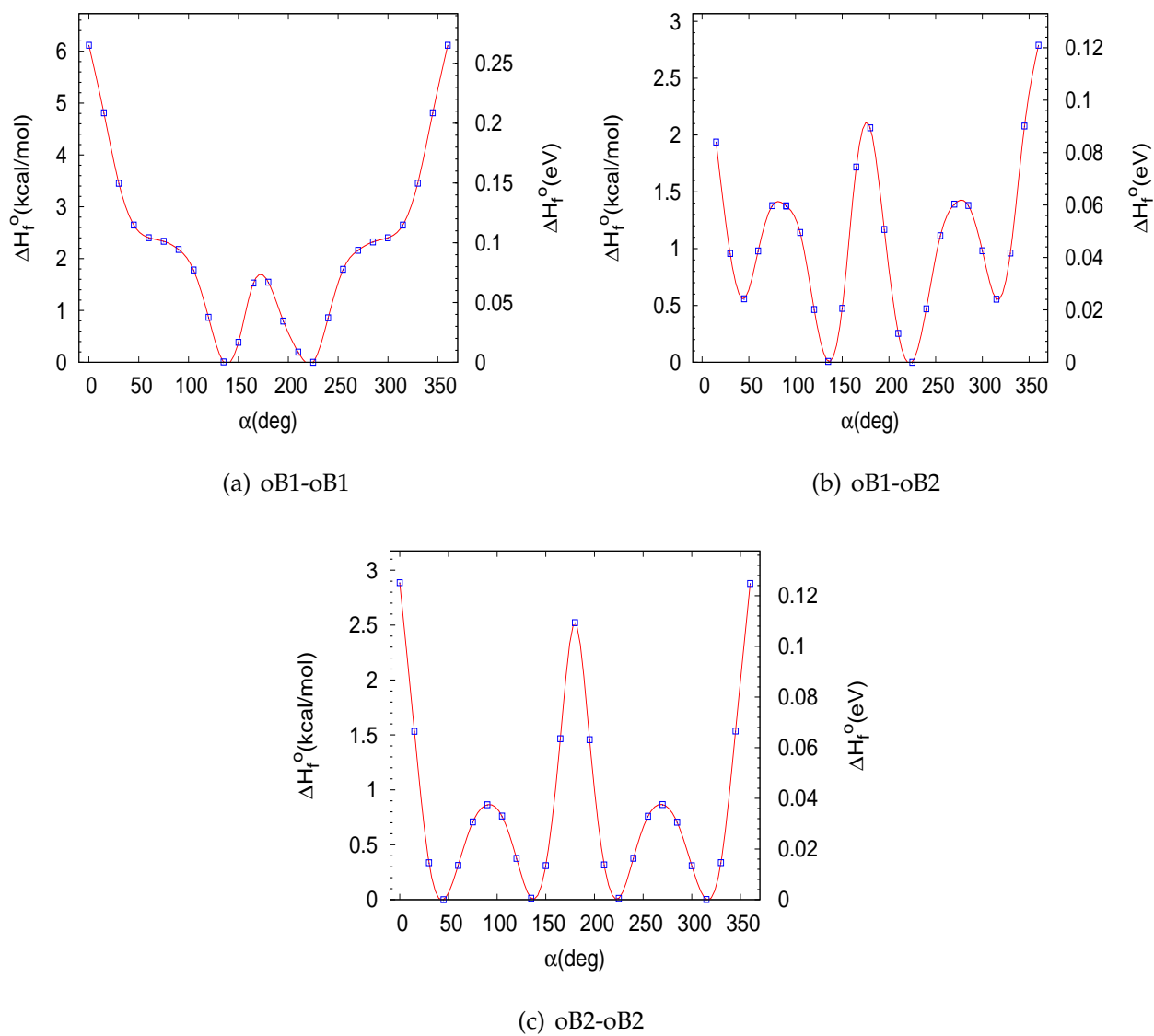


Figura 5.15: Barreiras de torção para os dímeros neutros do grupo oBx-oBy. As energias estão dadas tomando como zero a conformação de menor energia.

Dímero		Carga				
		0	-1	1	-2	2
oB1-oB1	$\alpha$	139,02	163,59	152,13	-11,91	-
	M. de Dipolo(D)	3,92	0,92	0,18	6,38	-
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-39,29	-107,9	161,06	-17,81	-
oB2-oB2	$\alpha$	43,54	-161,47	-158,48	-171,53	-
	M. de Dipolo(D)	3,9	0,88	1,1	0,59	-
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-39,68	-110,02	178,63	-76,77	-
oB1-oB2	$\alpha$	136,52	-156,41	-6,28	176,12	-
	M. de Dipolo(D)	5,7	2,14	10,11	1,19	-
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-39,14	-110,41	170,22	-77,24	-

Tabela 5.13: Ângulo diedral, momento de dipolo e calor de formação para as estruturas no grupo oBx-oBy. Estas grandezas também foram calculadas para as formas iônicas.

oB2 se obtiveram curvas parecidas com a presença de quatro mínimos, sendo somente dois deles globais. Uma análise detalhada de cada um desses mínimos foi realizada, obtendo-se um mínimo global em cada caso. Um resumo das propriedades das conformações de menor energia aparece na tabela 5.13 ao mesmo tempo que para suas formas iônicas. Observamos que para os dímeros oB1-oB1 e oB1-oB2  $\alpha$  está próximo a  $140^\circ$ , porém no oB2-oB2 este valor muda para  $43,5^\circ$ , muito parecido com o valor  $45^\circ$  obtidos para os dímeros de benzeno [74], [75]. Cabe ressaltar as drásticas mudanças das conformações para as formas iônicas, que levam também a variações significativas dos momentos de dipolo. Os calores de formação mostram estruturas favoráveis em relação à estrutura neutra, para todos os dímeros com carga -1, -2 com exceção do oB1-oB1 com carga -2. Os custos de dimerização para os compostos neste grupo foram todos positivos, porém muito pequenos, da ordem de 1kcal/mol, não permitindo realizar afirmações concretas no sentido da existência preferencial de sítios para a dimerização. Estes resultados são consistentes com um trabalho prévio relativo ao crescimento dos homopolímeros da o-benzoquinona [76].

As principais transições eletrônicas previstas pelo modelo ZINDO/S para cada um dos

Dímero	Limiar de Absorção			Maior pico de absorção		
	C.O. (nm)	F. Osc. (u.a.)	Coef. C.I.	C.O. (nm)	F. Osc. (u.a.)	Coef. C.I.
oB1-oB1	513.7	0.23	0.94 $ H \rightarrow L\rangle$	255.3	0.28	0.89 $ H \rightarrow L + 2\rangle$
oB2-oB2	403.3	0.13	0.74 $ H \rightarrow L + 1\rangle +$ 0.59 $ H - 1 \rightarrow L\rangle$	287.7	0.13	0.83 $ H - 1 \rightarrow L\rangle +$ 0.44 $ H \rightarrow L\rangle$
oB1-oB2	461.5	0.14	0.85 $ H \rightarrow L\rangle +$ 0.40 $ H - 1 \rightarrow L\rangle$	287.3	0.27	0.84 $ H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$

Tabela 5.14: Comprimentos de onda (C.O.), força do oscilador e coeficientes com maiores contribuições para as C.I. para as transições do limiar e maior pico de absorção de cada dímero do grupo oBx-oBy. H e L fazem referência a HOMO e LUMO, respectivamente, sendo  $|A \rightarrow B\rangle$  equivalente a levar um elétron do nível A para B.

dímeros oBx-oBy são apresentadas na tabela 5.14. Nelas se destacam o limiar e o maior pico de absorção, assim como também a força do oscilador e as principais contribuições da interação de configurações para cada transição. O limiar de absorção para este grupo se encontra na região visível do espectro. Os picos de maior absorção encontram-se na região do ultravioleta, mas possuem intensidades muito parecidas às dos picos anteriores, sendo que nas melaninas geralmente tem uma absorção muito maior no ultravioleta. Isto, junto com o fato de não dimerizar facilmente, parece descartar a presença deste grupo de compostos como precursores das alomelaninas.

### 5.3.2 oBx-Py

O seguinte grupo a ser analisado está representado pelos heterodímeros formados a partir de um monômero de benzoquinona e outro de catecol. Na figura 5.16 são apresentadas as barreiras de torção para cada um dos dímeros. Observamos que as barreiras, quando a posição de dimerização do catecol é adjacente a um dos carbonos ligados aos oxigênios, são mais profundas. O anterior é devido a se encontrarem mais próximos os grupos OH do catecol com o anel da benzoquinona interagindo assim com os hidrogênios ou oxigênios nos diferentes lados da barreira, conseguindo alterar o seu comportamento em cada caso. Assim, quando o sítio da dimerização muda para oBx-P2, afastando os OH do catecol da

benzoquinona surgem mudanças menores no calor de formação.

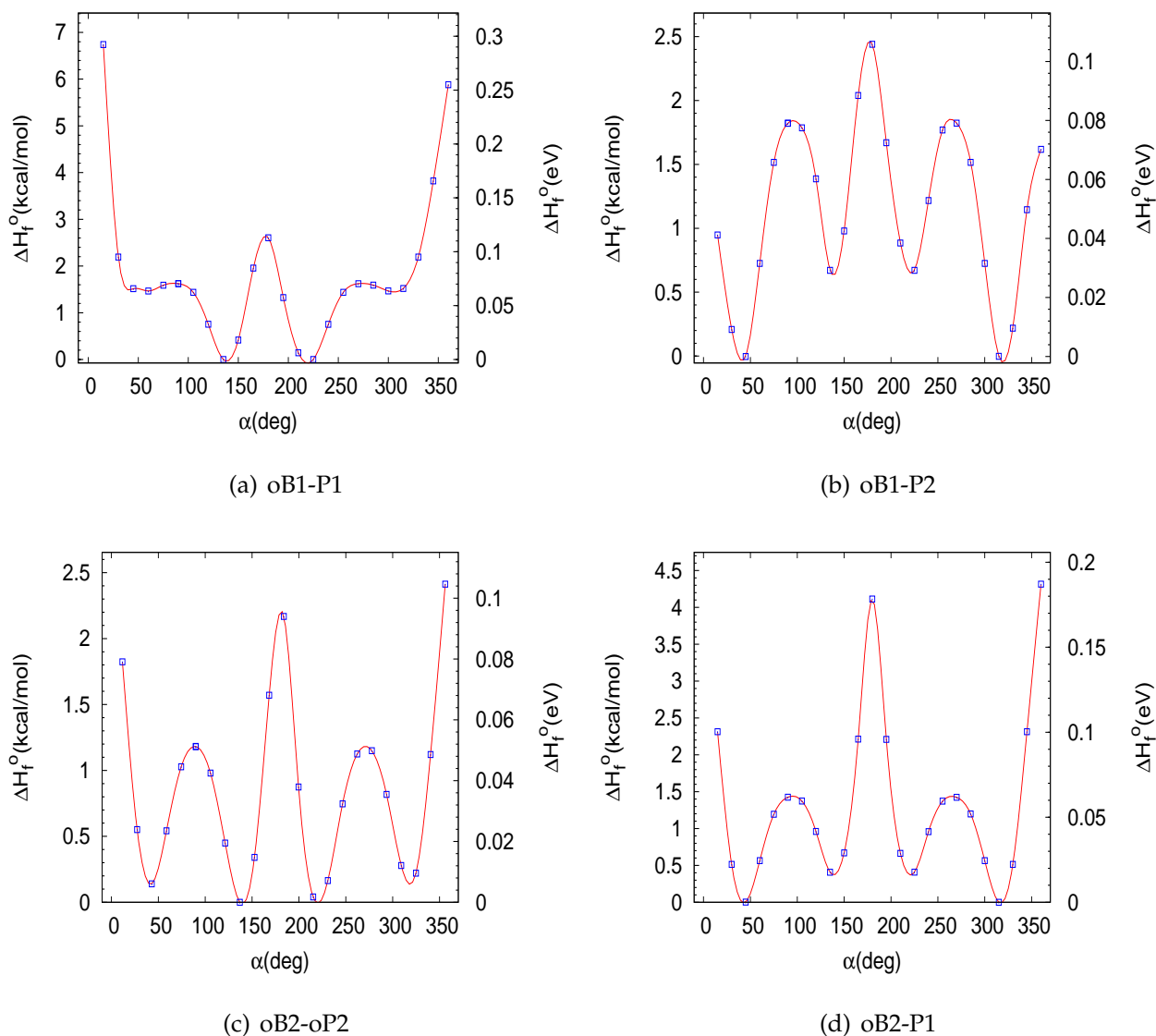


Figura 5.16: Barreiras de torção para os dímeros neutros do grupo oBx-Py.

Para as conformações de menor calor de formação as principais propriedades estão listadas na tabela 5.15. Observamos que todos os dímeros se apresentam mais estáveis em suas formas iônicas com carga  $-1$ ,  $-2$  e que só oB1-P1 possui um custo de dimerização acima de zero, como pode ser visto na tabela 5.16. Mas, da mesma forma que para o grupo oBx-oBy, estes valores são muito pequenos e se acham dentro do intervalo de precisão do modelo. É interessante notar que para os dímeros oBx-Py existe uma relação entre o momento de di-

Dímero		Carga				
		0	-1	1	-2	2
oB2-P1	$\alpha$	133,53	47,04	133,75	-146,28	-50,59
	M. de Dipolo (D)	4,17	10,26	12,39	13,45	18,79
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-84,04	-144,51	109,43	-88,23	433,46
oB2-P2	$\alpha$	139,61	150,17	153,42	170,02	165,53
	M. de Dipolo (D)	3,96	11,23	12,18	14,11	13,1
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-85,35	-143,12	105,48	-85,79	413,46
oB1-P1	$\alpha$	135,71	-51,17	-49,72	39,34	-
	M. de Dipolo (D)	3,71	6,49	8,35	10,64	-
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-82,38	-145,02	103,69	-91,79	-
oB1-P2	$\alpha$	40,41	29,66	-19,31	-14,96	-2,82
	M. de Dipolo (D)	3,54	7,14	7,6	11,22	6,91
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-84,23	-143,32	100,31	-89,85	392,33

Tabela 5.15: Ângulo diedral, momento de dipolo e calor de formação para os dímeros neutros e formas iônicas no grupo oBx-Py.

	oB2-P1	oB2-P2	oB1-P1	oB1-P2
Custo de Dimerização (kcal/mol)	-0,06	-1,37	1,6	-0,25

Tabela 5.16: Custo de dimerização para os dímeros neutros do grupo oBx-Py.

Dímero	Limiar de Absorção			Maior pico de absorção		
	C.O.(nm)	F. Osc.(u.a.)	Coef. C.I.	C.O.(nm)	F. Osc.(u.a.)	Coef. C.I.
oB2-P1	437,3	0,08	0,67 $ H \rightarrow L\rangle +$ 0,51 $ H - 2 \rightarrow L\rangle +$ 0,49 $ H - 1 \rightarrow L\rangle$	237,8	0,56	0,45 $ H - 1 \rightarrow L + 2\rangle +$ 0,42 $ H \rightarrow L + 2\rangle$
oB2-P2	444,7	0,09	0,78 $ H \rightarrow L\rangle +$ 0,52 $ H - 2 \rightarrow L\rangle$	217,4	0,39	0,45 $ H - 1 \rightarrow L + 1\rangle +$ 0,39 $ H - 5 \rightarrow L\rangle$
oB1-P1	504,4	0,14	0,87 $ H \rightarrow L\rangle +$ 0,34 $ H - 2 \rightarrow L\rangle$	241,3	0,24	0,62 $ H - 1 \rightarrow L + 3\rangle +$ 0,4 $ H \rightarrow L + 4\rangle$
oB1-P2	516,2	0,15	0,85 $ H \rightarrow L\rangle +$ 0,34 $ H - 2 \rightarrow L\rangle$	213,7	0,37	0,71 $ H - 1 \rightarrow L + 3\rangle +$ 0,53 $ H \rightarrow L + 4\rangle$

Tabela 5.17: Comprimentos de onda, força do oscilador e coeficientes das maiores contribuições para o C.I. para os dímeros neutros no grupo oBx-Py.

polo e a carga líquida. À medida que aumentamos a carga líquida se incrementa o momento de dipolo, mas não em proporções iguais.

Com relação à absorção os dímeros deste grupo apresentam uma peculiaridade no limiar de absorção, pois todos tem como principal contribuição para este pico a transição  $|H \rightarrow L\rangle$ , como pode ser visto na tabela 5.17. Em menor proporção, mas igualmente aparecendo em todos os dímeros, está também a contribuição  $|H - 2 \rightarrow L\rangle$ . O mesmo não acontece com o pico de maior absorção. Mas estes últimos são significativamente maiores que os primeiros, como era de se esperar para melaninas.

Os espectros de absorção para os dímeros com menor custo de dimerização aparecem simulados na figura 5.17, tanto para as estruturas neutras como para os íons carregados negativamente. O resultado interessante que resulta de observar sobre o efeito que produz a adição de carga é a aparição de transições intermediárias que finalmente ajudam a alargar os picos. Também um deslocamento para o vermelho foi observado quando se adiciona carga em dímeros da forma oB2-Px, assim como uma diminuição na intensidade do pico de maior absorção.



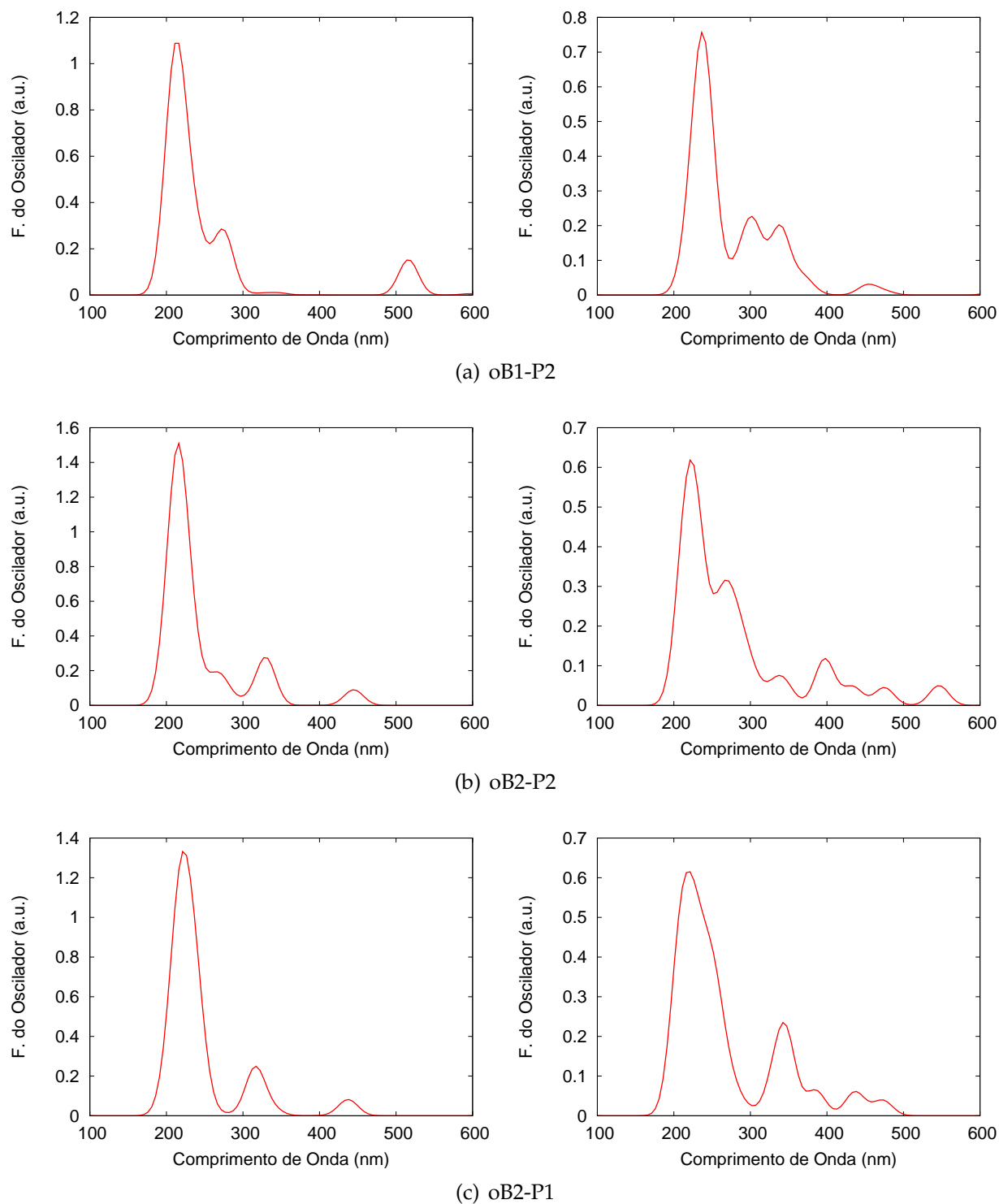


Figura 5.17: Simulação dos espectros de absorção para os dímeros do grupo oBx-Py com menor custo de dimerização. À esquerda estruturas neutras e à direita íons com carga  $-1$ .

## 5.3.3 Px-Py

As barreiras de torção para este grupo e suas principais propriedades aparecem na figura 5.18 e nas tabelas 5.18 e 5.19, respectivamente. De forma similar para o grupo anterior tem-se que quando a posição de dimerização no catecol está próxima dos carbonos ligados aos oxigênios a barreira é profunda, tendo mudanças de até 10 kcal/mol no calor de formação, como no caso do dímero P1-P1. Os ângulos associados às posições de equilíbrio neste grupo são tais que o momento de dipolo é sempre pequeno. Também é comum a estas estruturas ser mais favorável quando adicionado um elétron e não dois. Ainda menos favoráveis se mostraram os íons carregados positivamente. Observamos que as posições para as quais obtém-se as estruturas aniônicas não sofrem variações drásticas como no caso dos dois grupos anteriores, ou seja, o ângulo  $\alpha$  não muda em mais de 20°. O momento de dipolo embora não seja mantido constante se mantém sempre com um baixo valor, às vezes até menor do que os valores para um monômero.

Dímero		Carga				
		0	-1	1	-2	2
P1-P1	$\alpha$	122,66	151,86	-146,57	-37,11	-
	M. de Dipolo (D)	0,29	1,46	4,97	2,54	-
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-128,48	-153,71	55,36	-78,2	-
P1-P2	$\alpha$	-49,18	-27,96	27,76	-14,93	14,98
	M. de Dipolo (D)	0,81	1,99	2,25	2,67	1,22
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-128,66	-158,42	49,91	-76,9	330,93
P2-P2	$\alpha$	138,43	166,73	-161,15	-179,27	179,09
	M. de Dipolo (D)	1,06	1,78	0,37	2,11	0,01
	$\Delta H_f^o$ (kcal/mol)	-129,04	-157,82	49,85	-77,03	323,57

Tabela 5.18: Principais propriedades para os dímeros neutros e formas iônicas do grupo Px-Py.

As transições espectroscópicas calculadas pelo modelo ZINDO/S são apresentadas na ta-

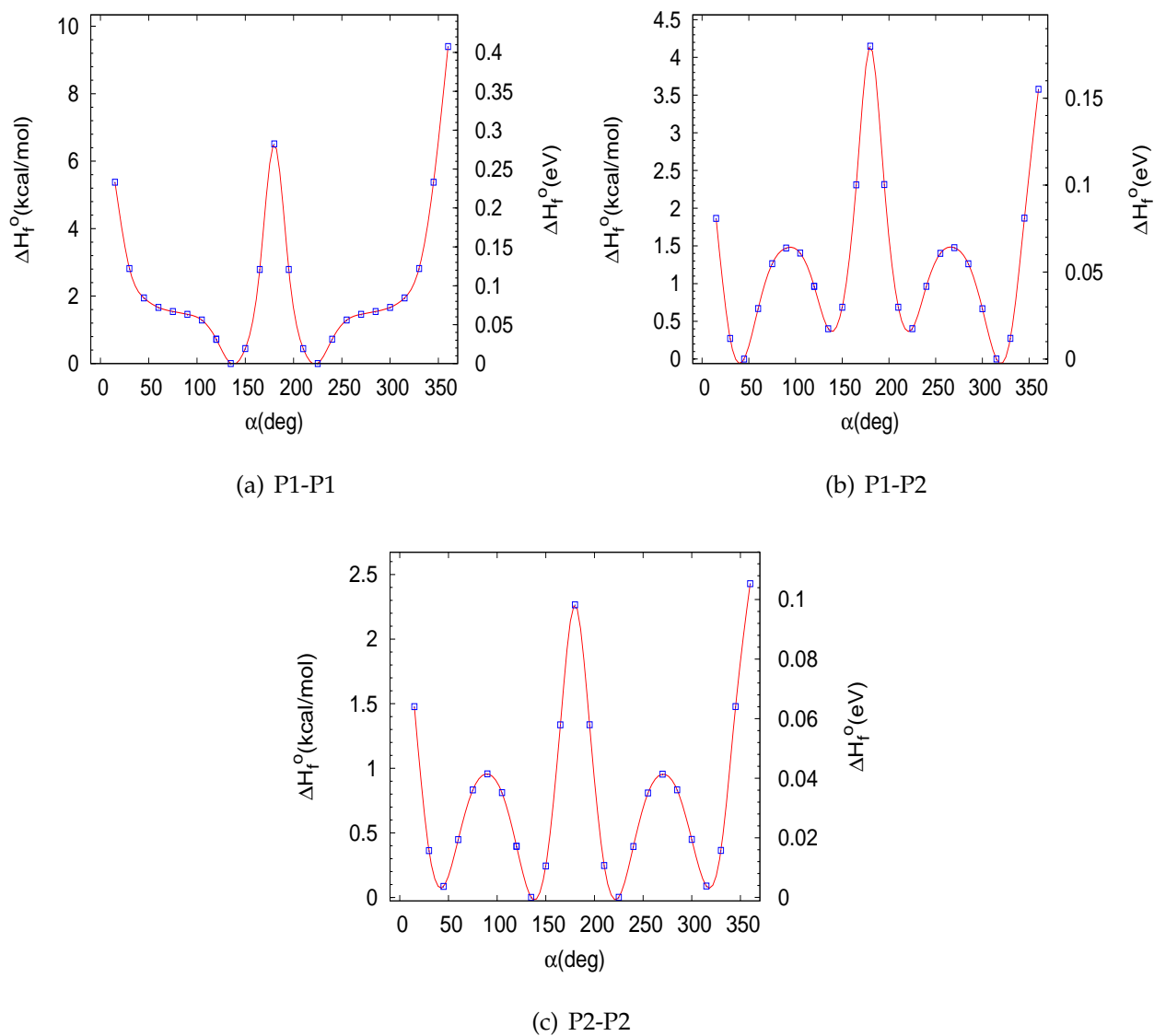


Figura 5.18: Barreiras de torção para as estruturas neutras tipo Px-Py.

	P1-P1	P1-P2	P2-P2
Custo de Dimerização (kcal/mol)	-0,82	-1,00	-1,38

Tabela 5.19: Custo de dimerização para as estruturas neutras do grupo Px-Py.

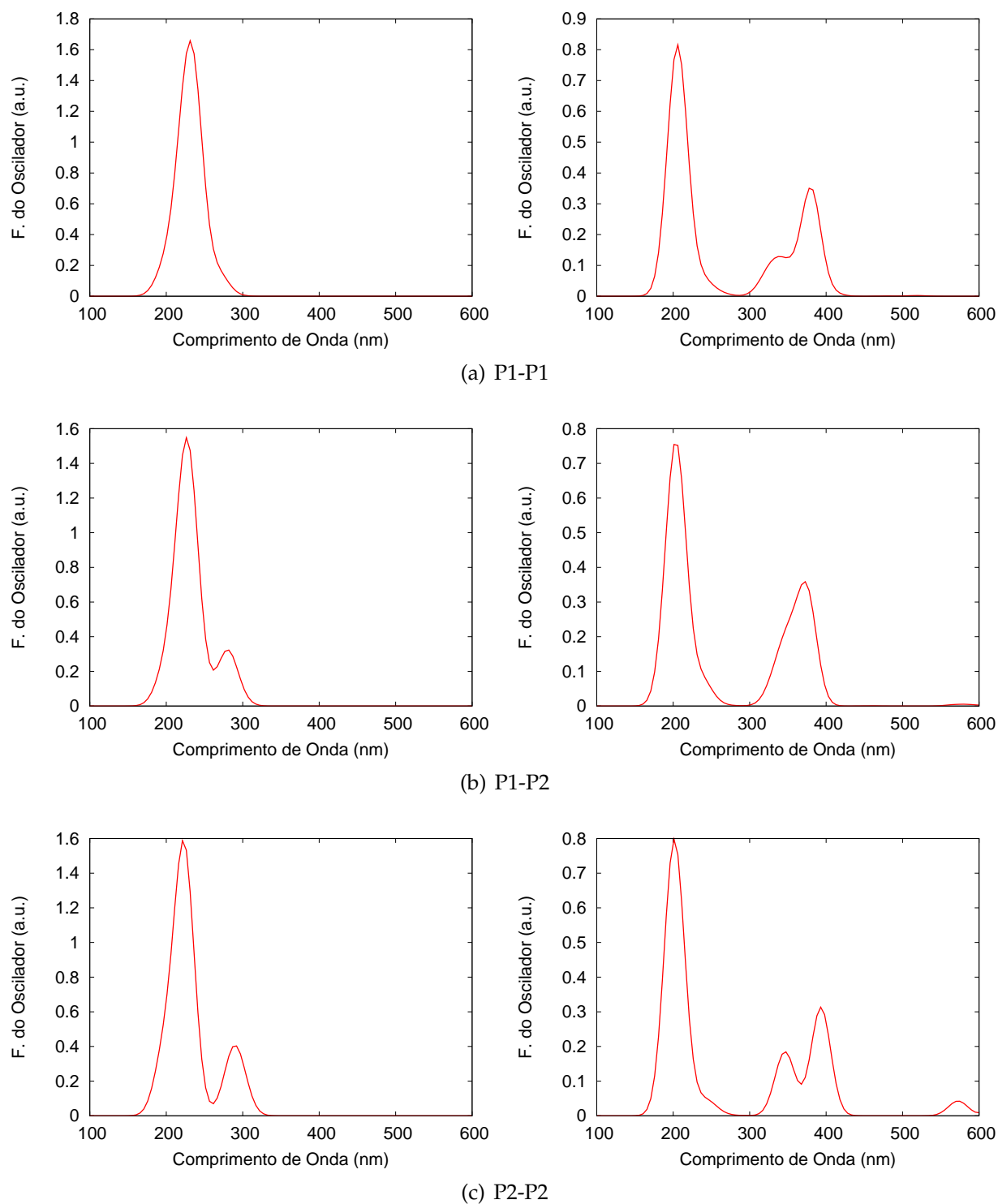


Figura 5.19: Simulação dos espectros de absorção para os dímeros neutros (à esquerda) e ânions (à direita) do grupo Px-Py.

Dímero	Limiar de Absorção			Maior pico de absorção		
	C.O. (nm)	F. Osc. (u.a.)	Coef. C.I.	C.O. (nm)	F. Osc. (u.a.)	Coef. C.I.
P1-P1	268,7	0,14	$0,85 H \rightarrow L\rangle + 0,31 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$	237,7	1,02	$0,65 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle + 0,56 H \rightarrow L\rangle$
P1-P2	279,6	0,29	$0,88 H \rightarrow L\rangle + 0,206 H \rightarrow L + 1\rangle$	231,9	0,73	$0,64 H \rightarrow L + 2\rangle + 0,56 H - 1 \rightarrow L\rangle$
P2-P2	287,0	0,31	$0,79 H \rightarrow L\rangle + 0,39 H \rightarrow L + 1\rangle$	225,7	0,80	$0,59 H - 2 \rightarrow L + 1\rangle + 0,41 H - 1 \rightarrow L + 2\rangle$

Tabela 5.20: Comprimentos de onda, força do oscilador e coeficientes das maiores contribuições para o C.I. dos dímeros neutros no grupo Px-Py.

bela 5.20. Nela observamos como é mantida a transição  $|H \rightarrow L\rangle$  para todos e cada um dos dímeros, no limiar de absorção. Este último se encontra na região do ultravioleta, embora caracterizado por pequenos valores da força do oscilador. Igualmente para o ultravioleta observamos o pico de maior absorção, desta vez com uma intensidade muito perto de 1 para todos os dímeros, sem nenhuma transição característica. Comparando com os dois grupos de dímeros anteriores (sempre com a presença da benzoquinona) o limiar de absorção sofre uma mudança ao sair da região do visível para o ultravioleta. Isto nos indica que a presença ou falta da benzoquinona, parece ser importante para levar a um deslocamento para o ultravioleta.

Em geral, observamos um deslocamento para comprimentos de onda maiores quando adicionada carga na molécula. Junto com o anterior, geralmente ocorre uma diminuição da intensidade do pico de maior absorção próxima à metade da original. Também quando adicionamos carga ocorre uma separação entre as transições do limiar e maior absorção e não um alargamento dos picos como aconteceu com os grupos anteriores. Este comportamento aparece nos espectros simulados e mostrados na figura 5.19.

5.3.4 (oB-oB)<sub>x</sub> e (oB-P)<sub>x</sub>

As estruturas que pertencem a este grupo têm em comum um par de ligações C-O-C, embora possam ser formadas por monômeros diferentes. Também têm em comum que não possuem o grau de liberdade associado à rotação entre os monômeros, dispensando o cálculo das barreiras de rotação para estas estruturas. No caso dos dímeros (oB-P)<sub>x</sub> existem os mesmos  $\alpha$  e  $\theta$  que no monômero do catecol mas o comportamento não difere do obtido no início deste capítulo pelo qual não serão apresentados aqui. Todas as estruturas deste grupo são planares.

Dímero		Carga				
		0	-1	1	-2	2
(oB-oB)1	M. de Dipolo (D)	4,9	10,09	6,26	14,5	7,67
	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	-40,1	-99,93	149,82	-42,89	455,64
(oB-oB)2	M. de Dipolo (D)	6,35	12,02	11,46	18,35	15,71
	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	-42,77	-101,24	157,43	-41,74	475,48
(oB-P)1	M. de Dipolo (D)	2,27	3,94	0,73	1,84	1,97
	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	-84,96	-104,97	97,03	-11,54	389,7
(oB-P)2	M. de Dipolo (D)	2,12	5,09	3,02	1,21	3,35
	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	-84,58	-107,57	93,11	-12,13	382,43

Tabela 5.21: Momentos de dipolo e calor de formação para os dímeros (oB-oB)<sub>x</sub> e (oB-P)<sub>x</sub> e seus íons.

	(oB-oB)1	(oB-oB)2	(oB-P)1	(oB-P)2
Custo de Dimerização (kcal/mol)	0,19	-2,48	-0,98	-0,6

Tabela 5.22: Custo de dimerização para os dímeros neutros de (oB-oB)<sub>x</sub> e (oB-P)<sub>x</sub>.

Os momentos de dipolo e calores de formação aparecem na tabela 5.21. Os dímeros

Dímero	Limiar de Absorção			Maior pico de absorção		
	C.O. (nm)	F. Osc. (u.a.)	Coef. C.I.	C.O. (nm)	F. Osc.(u.a.)	Coef. C.I.
(oB-oB)1	491,2	0,06	$0,82 H \rightarrow L\rangle +$ $0,52 H - 2 \rightarrow L\rangle$	212,8	0,66	$0,46 H \rightarrow L + 2\rangle +$ $0,43 H - 1 \rightarrow L + 2\rangle +$ $0,42 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle$
(oB-oB)2	431,8	0,08	$0,81 H - 1 \rightarrow L\rangle +$ $0,55 H - 2 \rightarrow L\rangle$	225,8	1,54	$0,6 H - 1 \rightarrow L + 1\rangle +$ $0,56 H - 4 \rightarrow L\rangle$
(oB-P)1	280,2	0,01	$0,53 H \rightarrow L + 2\rangle +$ $0,41 H - 2 \rightarrow L + 2\rangle$	232,1	1,01	$0,61 H - 1 \rightarrow L\rangle +$ $0,54 H \rightarrow L + 1\rangle$
(oB-P)2	299,6	0,04	$0,76 H \rightarrow L + 1\rangle +$ $0,28 H - 3 \rightarrow L\rangle$	228,4	1,15	$0,52 H - 2 \rightarrow L\rangle +$ $0,45 H - 1 \rightarrow L\rangle +$ $0,43 H \rightarrow L + 1\rangle$

Tabela 5.23: Comprimentos de onda, força do oscilador e coeficientes da expansão C.I. para o limiar de absorção e os picos de maior intensidade dos dímeros neutros pertencentes aos tipos (oB-oB)x e (oB-P)x.

(oB-oB)x se caracterizam por ter momentos de dipolo maiores que (oB-P)x, sendo que estes últimos possuem menor calor de formação. Também todas as estruturas são aceitadoras de elétrons, porem só os dímeros do tipo (oB-oB)x com carga  $-2$  são favorecidos energeticamente. Os custos de dimerização destas estruturas, mostrados na tabela 5.22, favorecem a formação da maioria dos dímeros com exceção do (oB-oB)1. Em particular o dímero (oB-oB)2 apresenta o menor custo de dimerização obtido neste trabalho. É possível afirmar que existem altas chances de se encontrar este dímero com proporção abundante em relação a outros.

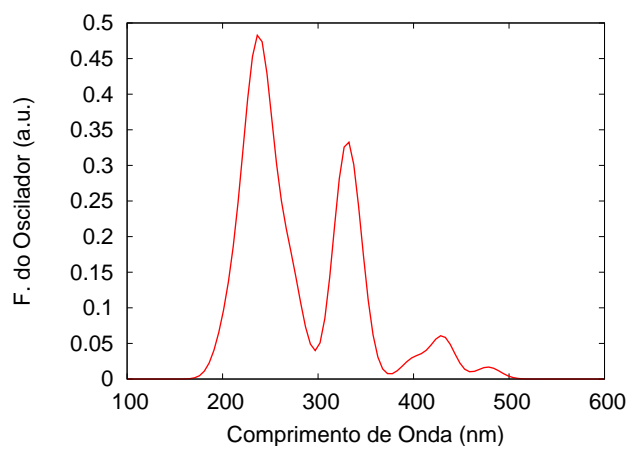
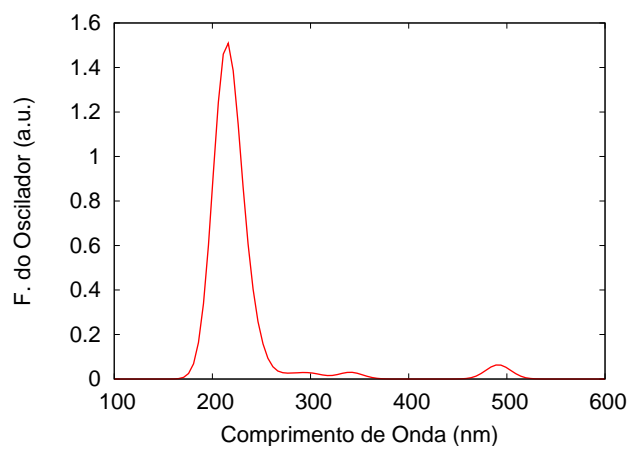
O limiar de absorção para os dímeros (oB-oB)x se encontra na região visível do espectro, sendo que para (oB-P)x volta para o ultravioleta. Isto leva a reformular a afirmação feita anteriormente onde parecia ser importante a presença da benzoquinona para a aparição do limiar de absorção no intervalo de comprimentos de onda do visível. Parece ser mais importante o caráter da dupla ligação entre os carbonos e os oxigênios para explicar isto, pois foi o que se manteve sempre ao encontrar-se esse comportamento.

A absorção no ultravioleta por parte destes dímeros é consideravelmente mais alta que nos grupos anteriores. Aqui se tem valores da força do oscilador muito próximos à unidade,

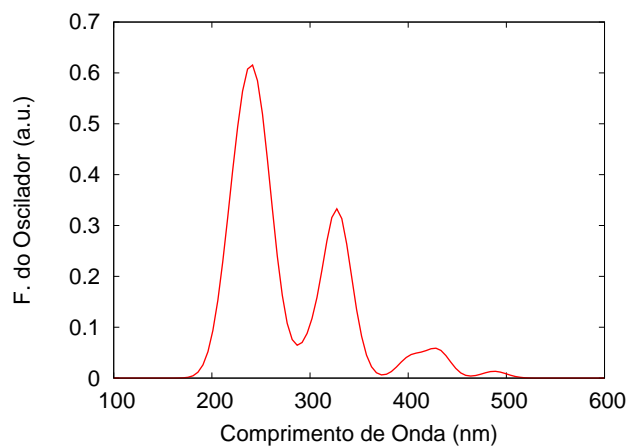
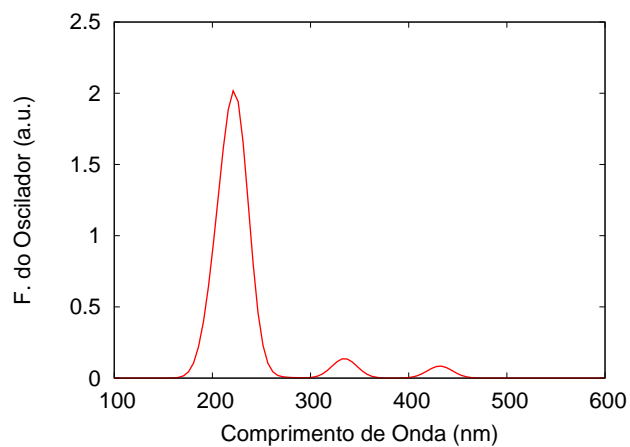
porém aparecem alguns picos bastante perto uns dos outros, obtendo-se uma considerável absorção neste intervalo. Com a aceitação de carga os dímeros (oB-oB)<sub>x</sub> sofrem basicamente do alargamento dos picos, e os (oB-P)<sub>x</sub> tem o deslocamento ao vermelho já observado em outros grupos.

Há também uma aparição de vários picos no ultravioleta próximo para os dímeros com carga -1, ocorrendo junto com uma grande diminuição da absorção dos maiores picos de absorção. Os espectros simulados são mostrados na figura 5.20.

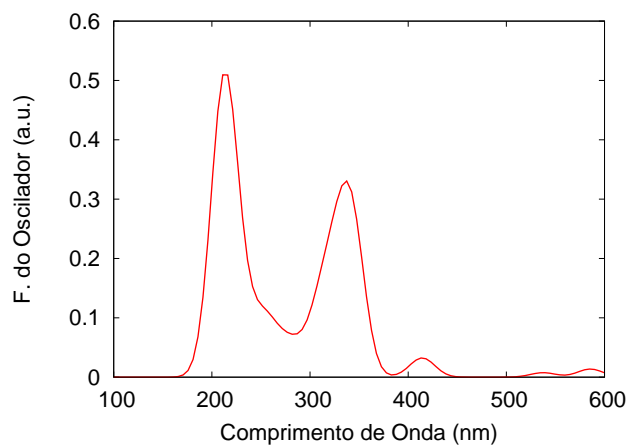
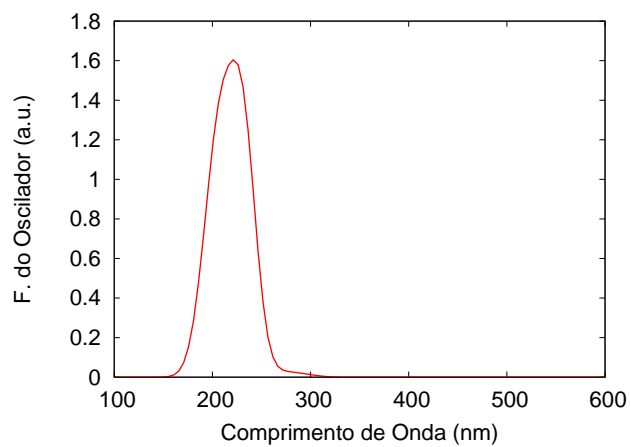




(a) (oB-oB)1



(b) (oB-oB)2



(c) (oB-P)1

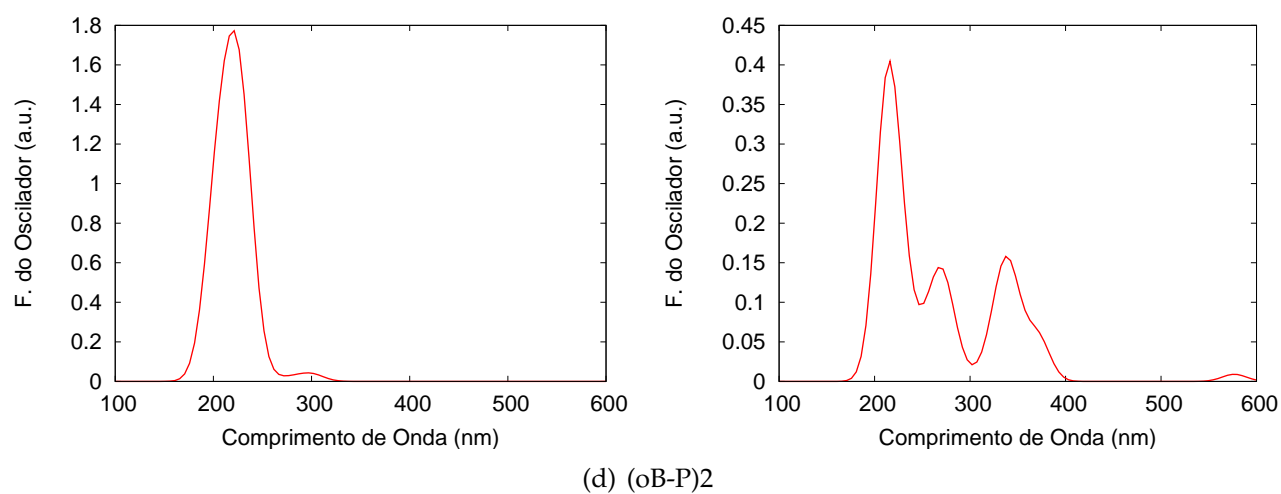


Figura 5.20: Espectros de absorção simulados a partir das transições calculadas pelo modelo ZINDO/S para os dímeros neutros (à esquerda) e ânions (à direita) do tipo (oB-oB)<sub>x</sub> e (oB-P)<sub>x</sub>.

# Capítulo 6

## Conclusões

Um estudo computacional dos precursores de alomelaninas foi realizado. Do resultado de comparações entre vários métodos obteve-se AM1 (contra o PM3) como o modelo semi-empírico a descrever melhor os precursores de alomelaninas.

Em geral os compostos analisados mostraram-se como excelentes aceitadores de elétrons, tanto os monômeros quanto os dímeros. Também foram observadas características comuns a hidrocarbonetos policíclicos nas nossas estruturas como alta delocalização de elétrons e espectros de absorção na região de comprimentos de onda do ultravioleta e visível.

Este trabalho, embora realizado para moléculas isoladas e a temperatura zero, deixaram-se entrever algumas características não reportadas anteriormente na literatura. Entre elas o fato da benzoquinona ser instável quando doa elétrons e as mudanças na geometria quando o catecol recebe carga. Embora haja evidência indireta disto [77], faltam dados experimentais conclusivos apontando nesta direção. Isso tudo ajudaria a entender e possibilitar mecanismos de controle da melanogênese. Outro indicativo para isso são os valores obtidos para as energias de ionização, os quais permitem especular com a possibilidade de controle óptico para a dinâmica e formação das estruturas de mais baixo peso molecular.

Nenhum sinal de régio-seletividade foi detectado. Embora uma primeira inspeção nas formas dos orbitais fronteira para a benzoquinona e o catecol pareceria dar indícios de sítios

preferenciais de dimerização (e futura polimerização), não foram observadas estruturas a serem privilegiadas dentro dos dímeros considerados. Isto aponta numa possível razão de por que as melaninas são biopolímeros amorfos: estando os precursores pouco diferenciados energeticamente, se espera que exista uma distribuição homogênea destes, facilitando assim múltiplos caminhos de polimerização.

Mais estudos sobre estes compostos necessitam ser realizados. A presença de solventes, caminhos de reatividade e a interação com proteínas são alguns dos estudos que ainda não foram realizados e que são de vital importância no esclarecimento da estrutura e função biológica das alomelaninas. Esperamos que nosso estudo possa motivar outros trabalhos, tanto teóricos como experimentais, na busca de novos biocompostos baseados em alomelaninas, que como aqui foi visto poderiam se apresentar como candidatos baratos e abundantes para uma nova geração de materiais com propriedades ópticas e eletroquímicas seletivas.

# Referências Bibliográficas

- [1] G. Prota, *Melanins and Melanogenesis*, Academic Press (New York) (1992).
- [2] K. L. Double, "Functional effects of neuromelanin and synthetic melanin in model systems," *J. Neural. Transm.*, **113**, 751 (2006).
- [3] M. Piatelli, E. Fattorusso, S. Magno, and R. A. Nicolaus, "The structure of melanins and melanogenesis–ii," *Tetrahedron*, **18**, 941 (1962).
- [4] M. Piatelli, E. Fattorusso, S. Magno, and R. A. Nicolaus, "The structure of melanins and melanogenesis–iii," *Tetrahedron*, **19**, 2061 (1963).
- [5] P. M. Plonka and M. Grabacka, "Melanin synthesis in microorganisms – biotechnological and medical aspects," *Acta Biochim. Pol.*, **53**, 429 (2006).
- [6] J. Galazka-Friedman, E. R. Bauminger, A. Friedman, D. Koziorowski, and K. Szlachta, "Human nigral and liver iron – comparison by mossbauer spectroscopy, electron microscopy and elisa," *Hyperfine Interact.*, **165**, 285 (2006).
- [7] M. Piatelli, E. Fattorusso, R. A. Nicolaus, and S. Magno, "The structure of melanins and melanogenesis – v," *Tetrahedron*, **21**, 3229 (1965).
- [8] J. P. Ortonne, "Photoprotective properties of skin melanin," *Br. J. Dermatol.*, **146**, 7 (2002).

- [9] W. Korytowski, P. Hintz, R. C. Sealy, and B. Kalyanaraman, "Mechanism of dismutation of superoxide produced during autoxidation of melanin pigments," *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **131**, 659 (1985).
- [10] K. L. Double, "Functional effects of neuromelanin and synthetic melanin in model systems," *J. Neural Transm.*, **113**, 1435 (2006).
- [11] M. B. H. Youdim, K. L. Double, M. Gerlach, and P. Riederer, "Preface - special issue: Neuromelanin," *J. Neural Transm.*, **113**, 717 (2006).
- [12] D. Mosesb, M. Mattonia, N. Slacka, J. Waiteb, and F. Zoka, "Role of melanin in mechanical properties of glycera jaws." *Acta Biomater.*, **2**, 521 (2006).
- [13] "A copper jaw biomimetics," *Mater. Today*, **5**, 14 (2002).
- [14] P. A. Riley, "The evolution of melanogenesis," *Melanin: Its Role in Human Photoprotection*, Valdenmar Publishing Co (1995).
- [15] G. S. Lorite, V. R. Coluci, M. I. N. da Silva, S. N. Dezielério, C. F. O. Graeff, D. S. Galvão, and M. A. Cotta, "Synthetic melanin films: Assembling mechanisms, scaling behavior, and structural properties," *J. App. Phys.*, **99**, 113511 (2006).
- [16] M. S. Blois, A. B. Zahlan, and J. E. Maling, "Electron spin resonance studies on melanin," *Biophys. J.*, **4**, 471 (1964).
- [17] D. Skrzypeka, A. Dzierzêga-Lêcznarb, and J. Ziókowski, "Epr investigations of model neuromelanins," *Acta Phys. Pol., A*, **98**, 561 (2000).
- [18] M. G. Bridelli, P. R. Crippa, and F. Ugozzoli, "X-ray diffraction studies on melanins in lyophilized melanosomes." *Pigment Cell Res.*, **3**, 187 (1990).

- [19] B. C. Michael, A. G. Joseph, M. S. Thomas, G. P. Dilip, and S. Lawrence, "Solid-state analysis of eumelanin biopolymers by electron spectroscopy for chemical analysis," *Anal. Chem.*, **62**, 949 (1990).
- [20] G. A. Duff, J. E. Roberts, and N. Foster, "Analysis of the structure of synthetic and natural melanins by solid-phase nmr." *Biochemistry*, **27**, 7112 (1988).
- [21] D. S. Galvão and M. J. Caldas, "Polimerization of 5.6-indolquinone: A view into the band structure of melanins," *J. Chem. Phys.*, **88**, 4088 (1988).
- [22] L. E. Bolívar-Marinez, D. S. Galvão, and M. J. Caldas, "Geometric and spectroscopic study of some molecules related to eumelanins. 1. monomers," *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2993 (1999).
- [23] L. E. Bolívar-Marinez, "Um estudo teórico das propriedades estruturais e óticas de derivados de eumelanina." IFGW, Unicamp (1997), tese de Doutorado.
- [24] D. S. Galvão, "Estrutura eletrônica das melaninas," IFGW, Unicamp (1989), tese de Doutorado.
- [25] D. S. Galvão, "Estrutura eletrônica de polimeros conjugados," IFGW, Unicamp (1985), dissertação de Mestrado.
- [26] P. A. D. Autreto, "Estrutura eletrônica de melaninas solvatadas," IFGW, Unicamp (2007), dissertação de Mestrado.
- [27] M. Güell and P. E. Siegbahn, "Theoretical study of the catalytic mechanism of catechol oxidase." *J. Biol. Inorg. Chem.*, **12**, 1251 (2007).
- [28] S. J. Smith, C. J. Noble, R. C. Palmer, G. R. Hanson, G. Schenk, L. R. Gahan, and M. J. Riley, "Structural and spectroscopic studies of a model for catechol oxidase." *J. Biol. Inorg. Chem.*, **13**, 499 (2008).

- [29] A. Granata, E. Monzani, and L. Casella, "Mechanistic insight into the catechol oxidase activity by a biomimetic dinuclear copper complex," *J. Biol. Inorg. Chem.*, **9**, 903 (2004).
- [30] P. Siegbahn, "The catalytic cycle of catechol oxidase," *J. Biol. Inorg. Chem.*, **9**, 577 (2004).
- [31] V. Capozzi, G. Perna, P. Carmone, A. Gallone, M. Lastella, E. Mezzenga, G. Quartucci, M. Ambrico, V. Augelli, P. Biagi, T. Ligonzo, A. Minafra, L. Schiavulli, M. Pallara, and R. Cicero, "Optical and photoelectronic properties of melanin," *Thin Solid Films*, **511**, 362 (2006).
- [32] P. R. Crippa and S. Michelini, "A model for interfacial electron transfer on colloidal melanin," *J. Photochem. Photobiol.,B*, **50**, 119 (1999).
- [33] H. S. Mason, "The chemistry of melanin; mechanism of the oxidation of catechol by tyrosinase." *J. Biol. Chem.*, **181**, 803 (1949).
- [34] J. M. Nelson and C. R. Dawson, "Tyrosinase," *Adv. Enzymol.*, **4**, 99 (1944).
- [35] W. G. C. Forsyth and V. C. Quesnel, "Intermediates in the enzymic oxidation of catechol," *Biochim. Biophys. Acta*, **25**, 155 (1957).
- [36] W. G. C. Forsyth, V. C. Quesnel, and J. B. Roberts, "Diphenylenedioxide-2,3-quinone - an intermediate in the enzymic oxidation of catechol," *Biochim. Biophys. Acta*, **37**, 322 (1960).
- [37] C. P. Scott, E. Abel-Santos, M. Wall, D. C. Wahnou, and S. J. Benkovic, "Production of cyclic peptides and proteins in vivo," *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **96**, 13638 (1999).
- [38] C. E. Turick, L. S. Tisa, and F. C. Jr., "Melanin production and use as a soluble electron shuttle for Fe(III) oxide reduction and as a terminal electron acceptor by *Shewanella algae* bry," *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**, 2436 (2002).



- [39] J. D. Coates, K. A. Cole, R. Chakraborty, S. M. O'Connor, and L. A. Achenbach, "Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration," *Appl. Environ. Microbiol.*, **68**, 2445 (2002).
- [40] N. Money, "Biophysics: Fungus punches its way in," *Nature*, **401**, 332 (1999).
- [41] M. V. Zeebroeck, V. V. lindena, H. Ramona, J. D. Baerdemaekera, B. M. Nicolaia, and E. Tijksensa, "Impact damage of apples during transport and handling," *Postharvest Biol.Technol.*, **45**, 157 (2007).
- [42] "[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/index.html)," .
- [43] J. A. Pople, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill (New York) (1970).
- [44] C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems," *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [45] J. A. Pople, P. Schleyer, L. Radom, and W. J. Hehre, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley-Interscience Publication (New York) (1986).
- [46] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [47] J. R. Smith, "Beyond the local-density approximation: Surface properties of (110) w," *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1023 (1970).
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [49] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry : theories and models*, Wiley (New York) (2004).
- [50] A. D. Becke, "A new mixing of hartree fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993).

- [51] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, "Approximate self-consistent molecular orbital theory .i. invariant procedures," J. Chem. Phys., **43**, S129 (1965).
- [52] J. A. Pople, D. L. Beveridg, and P. A. Dobosh, "Approximate self-consistent molecular orbital theory .5. intermediate neglect of differential overlap," J. Chem. Phys., **43**, 2026 (1967).
- [53] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebischand, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, "Am1: A new general purpose quantum mechanical model," J. Am. Chem. Soc., **107**, 3902 (1984).
- [54] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semi-empirical methods i-method," J. Comp. Chem., **10**, 209 (1989).
- [55] M. J. S. Dewar and D. M. Storch, "Comparative test of theoretical procedures for studying chemical reactions," J. Am. Chem. Soc., **107**, 3898 (1984).
- [56] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semi-empirical methods ii-applications," J. Comp. Chem., **10**, 221 (1989).
- [57] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods v: Modification of nddo approximations and application to 70 elements," J. Mol. Model., **13**, 1173 (2007).
- [58] J. C. Culberson, P. Knappe, N. Rosch, and M. C. Zerner, "An intermediate neglect of differential-overlap (indo) technique for lanthanide complexer - studies on lanthanide halides," Theor. Chim. Acta, **71**, 21 (1987).
- [59] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, and U. T. Muellerwesterhoff, "An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines," J. Amer. Chem. Soc., **102**, 589 (1973).
- [60] W. J. Hehre, L. Salem, and M. R. Willcott, "Organic transition-states .2. methylenecyclopropane rearrangement - 2-step diradical pathway with a secondary minimum," J. Am. Chem. Soc., **96**, 4328 (1974).

- [61] D. C. Harris and M. D. Bertulucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications (New York) (1989).
- [62] P. Scano and C. Thompson, "Comparison of semiempirical methods applied to large molecules," *J. Comp. Chem.*, **12**, 172 (1991).
- [63] S. Nagakura and A. Kuboyama, "Dipole moments and absorption spectra of o-benzoquinone and its related substances." *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1003 (1954).
- [64] C. A. Beck, "Near ultraviolet absorption spectrum of hydroquinone, resorcinol and catechol," *J. Chem. Phys.*, **18**, 1135 (1950).
- [65] HyperChem(TM)., "Hypercube, inc." 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [66] S. Grimme and F. Neese, "Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules." *J. Chem. Phys.*, **127**, 154116 (2007).
- [67] J. J. P. Stewart, "Mopac2007," Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA ([HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2007).).
- [68] T. Petrenko and F. Neese, "A general efficient quantum chemical method for predicting absorption bandshapes, resonance raman spectra and excitation profiles for larger molecules." *J. Chem. Phys.*, **127**, 164319 (2007).
- [69] M. B. Shundalov, G. A. Pitsevichand, M. A. Ksenofontov, and D. S. Umreiko, "Two-dimensional potential energy function for internal rotation in 1,2-dihydroxybenzenes," *J. Appl. Spectrosc.*, **73**, 146 (2006).
- [70] B. C. Curran, "Electric moments of ortho-substituted phenols and anisoles. the o-h-o bridge," *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1835 (1945).

- [71] D. J. Tannor and S. A. Rice, "Control of selectivity of chemical reaction via control of wavepacket evolution," *J. Chem. Phys.*, **83**, 5013 (1985).
- [72] Y. T. Thathachari and M. S. Blois, "Physical studies on melanins. ii. x-ray diffraction," *Biophysical Journal*, **9**, 77 (1969).
- [73] R. D. Minard, S.-Y. Liu, and J. M. Bollag, "Oligomers and quinones from 2,4-dichlorophenol," *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 250 (1981).
- [74] G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, and M. Simonetta, "The molecular structure of biphenyl in the gas and solid phases," *Mol .Phys.*, **15**, 339 (1968).
- [75] V. J. Eaton and D. Steele, "Dihedral angle of biphenyl in solution and the molecular force field," *J. Chem. Soc.*, **69**, 1601 (1973).
- [76] D. G. Pacheco, "Estudo do crescimento da melanina de catecol." IF, USP (1994), dissertação de Mestrado.
- [77] C. R. Dawson and J. M. Nelson, "The influence of catechol on the stability of o-benzoquinone in aqueous solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 245 (1938).